# KOLLOID-ZEITSCHRIFT

95. Band | Mai 1941 | Heft 2

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zu einer

## Arbeitstagung in Dresden am 20./21. Juni 1941

(XIII. Versammlung der Kolloid-Gesellschaft)

Thema:

# Struktur kolloider Systeme

**Hauptvorträge:**

1. D. Beischer-Berlin-Dahlem: Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme.
2. W. J. Schmidt-Gießen: Polarisationsoptische Methoden zur Strukturuntersuchung.

3a. H. Stuart-Dresden: Molekulare Struktur von Flüssigkeiten.

3b. H. Stuart-Dresden: Bestimmung der Größe, Form und Anisotropie von submikroskopischen Teilchen mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung.

4. E. Manegold-Dresden: Systematik der Gelstrukturen.

---

5. R. Fricke-Stuttgart: Über die Feinstrukturen von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften.
6. G. F. Hüttig-Prag: Die Struktur von gefritteten Pulvern. (20 Min.)
7. A. Simon-Dresden: Über Struktur (Leerstellen) und Stabilität von $\gamma$-Eisenoxyden. (20 Min.)
8. J. Stauff-Frankfurt a. M.: Struktur von Seifensolen.
9. E. Wöhlisch-Würzburg: Morphologie und Mechanik der Muskelfaser.
10. A. Küntzel-Darmstadt: Struktur der Kollagenfaser.
11. E. Elöd-Karlsruhe: Struktur der Wollfaser.
12. O. Kratky-Berlin-Dahlem: Struktur von Zellulose in ihren verschiedenen Zuständen.
13. P. H. Hermans-Ginneken: Über Deformations- und Quellungsmechanismus der Zellulosegele (vorläufiger Titel).
14. F. H. Müller-Leipzig: Über Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, besonders beim Polystyrol.

---

Filmvorführungen von Stuart-Dresden, Rummel-Siemensstadt, Wo. Ostwald-Leipzig u. a.

**Kurzvorträge** (bisherige Anmeldungen):

1. H. W. Kohlschütter-Darmstadt: Die Strukturbeziehungen zwischen Salzen und Hydroxyden 3-wertiger Metalle.
2. H. Ullrich-Müncheberg: Über Strukturänderungen beim Gefrieren von Gelen.
3. H. Pfeiffer-Bremen: Experimentelle Beiträge zur leptonischen Struktur undifferenzierten Protoplasmas.
4. H. Kießig-Berlin-Dahlem: Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen.
5. W. Philippoff-Berlin-Dahlem: Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur.
6. E. Steurer-Berlin-Dahlem: Der Einfluß von Assoziation und Solvatation beim Aufbau von Zellulose-Lösungen.
7. U. Hofmann-Rostock: Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes.

---

**Anmeldungen zur Teilnahme,** sowie Kurzmitteilungen, ausschließlich zum Thema, von höchstens 10 Minuten Dauer, desgleichen Anmeldungen zur Diskussion sind dem Schriftführer,

**Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2**

mitzuteilen.

*Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.*

# Über molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen mit Faden- und Netzstruktur. I.

*Von F. Horst Müller (Leipzig).* (Eingegangen am 7. April 1941)

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung . . . . . 138
I. Allgemeine Vorbemerkungen über Fadenmoleküle . . . . . 139
II. Ordnungszustände und deren formelmäßige Erfassung . . . . . 144
a) Definition der Ordnung im molekularen Netz oder Filz . . . . . 144
b) Vorläufige Betrachtungen über den Zusammenhang der Raumrichtungsfunktion mit den Parametern der Verformung und der Netzstruktur . . . . . 146
c) Ordnungstypen . . . . . 153
III. Ordnungszustände und Eigenschaften 154
a) Mechanische Eigenschaften . . . . . 154
b) Optische Anisotropie . . . . . 155
c) Schrumpfung . . . . . 155
d) Temperaturdehnungsdiagramme . . . . 156
IV. Theoretische Formulierung einzelner Eigenschaften als Funktion der Ordnung mit Hilfe der Verteilungsfunktion f . . . . . 158
a) Die Doppelbrechung . . . . . 158
b) Die Zerreißfestigkeit . . . . . 164
c) Die Röntgenstreuung . . . . . 166
d) Thermische Eigenschaften, insbesondere die hochelastische Rückstellkraft . . . 166
e) Ideale Kautschukelastizität, Hochelastizität . . . . . 171
f) Proportionalität von Doppelbrechung und elastischer Rückstellkraft . . . . . 174
g) Die Schrumpfung, reversible und irreversible Anteile der Wärmedehnung . . 178
h) Die Abhängigkeit der Erweichungstemperatur von der eingefrorenen Spannung 179
Zusammenfassung zu I . . . . . 180

## Einleitung.

Die neueren Erkenntnisse über Kolloidstrukturen zeigen, daß viele hochpolymere Stoffe aus fadenförmigen, miteinander filzartig verschlungenen, gegebenenfalls auch an einigen Stellen durch Valenzbrücken vernetzten Makromolekülen aufgebaut sind[1]). In derartigen Stoffen werden, z. B. durch mechanische Verformungen, leicht molekulare Ordnungszustände entstehen können. Damit parallel finden Veränderungen gewisser Eigenschaften, teilweise sogar das Auftreten neuer, statt. Diese Tatsachen sind natürlich in dem einen oder anderen Falle schon bekannt, jedoch meines Wissens noch nicht von einem zusammenfassenden und möglichst allgemeinen Standpunkt aus betrachtet worden[2]). Das Ziel dieser Arbeit soll also sein, die Möglichkeiten und Arten aller vorkommenden Ordnungszustände zusammenzustellen, zu analysieren und die verursachten Veränderungen einzelner physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Ordnung zu verfolgen und gegebenenfalls formelmäßig zu erfassen.

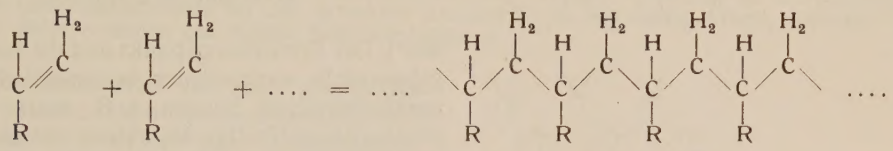
Es diente dabei vor allem das Polystyrol als Versuchsmaterial, einmal, weil es zufällig in mannigfacher Form leicht zur Verfügung stand,

---

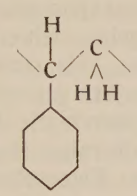
[1]) Historisch ist die Entwicklung der wissenschaftlichen Erkenntnis auf diesem Gebiet sehr kompliziert verlaufen. Viele Forscher haben dazu beigetragen, und auch viele Irrwege mußten gegangen werden, bis die Zusammenfügung aller Einzelerkenntnisse und der Ergebnisse von Untersuchungen mit fast allen physikalischen und chemischen Methoden zum heutigen Bild über den Bau hochmolekularer Netze und Filze geführt hat. Deshalb sei hier — ohne Vollständigkeit anzustreben — nur auf einige zusammenfassende Werke hingewiesen: H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932). — R. Houwink, Physik und Technologie der Kunststoffe (Leipzig 1939). — K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940). Zur Geschichte vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **67**, 330 (1934). — Viele Angaben auch in K. Memmler, Handbuch der Kautschukwissenschaft (Leipzig 1930) und R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).

[2]) Man kann hier z. B. auf die Betrachtungen der Doppelbrechung an Fasern von Ambronn, Frey-Wyssling und andere hinweisen oder auf die Arbeiten über gestreckten Kautschuk (u. a. von L. Schiller, P. Thiessen usw.). Im Hinblick auf technische Anwendungen, speziell beim Styroflex, wurden derartige Fragen eingehender behandelt in der Arbeit F. H. Müller, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **19**, 110 (1940). Allgemeinere Hinweise im Anschluß daran finden sich in der Angew. Chem. **53**, 425 (1940). Diese Zitate stellen nur Beispiele aus der Fülle der Erkenntnisse über Ordnung und Eigenschaften von Hochpolymeren dar. Mehr zusammenfassende Bearbeitungen des Problems finden sich bisher in den Veröffentlichungen von W. Kuhn (Statistisch-thermodynamische Betrachtungen) in Fortsetzung der Arbeiten anderer Autoren, sowie bei Kratky und Hermans für die Zellulosederivate. Die Würdigung aller dieser Arbeiten und ihre Beziehungen zu den hier entwickelten Vorstellungen erfolgt später an den passenden Stellen.

zum anderen, weil es für die Beobachtung derartiger Effekte besonders günstige Eigenschaften besitzt[3]). Doch bedeutet die Verwendung des Polystyrols, gleichsam als Modellsubstanz, keine wesentliche Einschränkung für die gewonnenen Aussagen, soweit diese auf der molekularen Filz- oder Fadenstruktur und dem Ordnungszustand beruhen. Der chemische Aufbau spielt für das Prinzipielle erst in zweiter Linie eine Rolle, zum mindesten solange, als Stoffe mit ausgeprägt micellarer Struktur von den Betrachtungen ausgeschlossen werden.



Ist R ein Benzolring, so stellt der entstehende Stoff das Polystyrol dar. Die sich wiederholende Grundeinheit, beispielsweise beim Polystyrol die Gruppe



heißt der monomere Rest.

Derartige Makromoleküle haben jedoch nicht in allen Fällen eine Kohlenstoffkette als Gerüst. So kann z. B. eine durch dazwischenliegende Doppelbindungen (Kautschuk) oder eine teils durch andere Atome (Polyoxymethylen, Eiweiße, Polyphosphornitrilchlorid) aufgebaute Kette auftreten. Die Kette kann sogar wie im Fall der Zellulose aus komplizierteren ringartigen Zwischengliedern gebildet sein (vgl. Fig. 1)[4]).

Fadenmoleküle sind im Verhältnis zu ihrem Querschnitt sehr lang (Beispiel: Polystyrol ~ 10 Å : 10000 Å). Auch sind sie keineswegs starr in ihrer Gestalt, wie dies oft bei normalen Molekülen der Fall ist. Man kann auf sie viele Gesetzmäßigkeiten anwenden, die man vom Bau der normalen Moleküle her kennt. So herrscht beispielsweise — bis auf die mehr oder weniger starken sterischen Hinderungen — um viele Stellen der Ketten freie Drehbarkeit. W. Haller[5]) und W. Kuhn[6]) haben gezeigt, daß dementsprechend das einzelne freie Fadenmolekül, wie es in einer sehr verdünnten Lösung vorhanden ist, eine nur statistisch faßbare Gestalt hat, die etwa einem sehr losen Knäuel entspricht[7]). In Fig. 2 mag an einem Drahtmodell für ein Molekül mit 65 frei drehbaren Bindungen diese zufällige Knäuelung veranschaulicht werden. Im kompakten Stoff sind die molekularen geknäuelten Fäden miteinander verfilzt und verschlungen, so dicht, daß dabei die mittlere Raumerfüllung, die der reine monomere Ausgangsstoff besitzt, nahezu erhalten bleibt (Monostyrol: $\varrho_{18°} = 0{,}903$; Polystyrol: $\varrho_{18°} = 1{,}052$)[8]).

Natürlich wirken sich auch die Kraftfelder, die dem einzelnen monomeren Rest eigen sind, auf die Eigenschaften des hochpolymeren Stoffes

## I. Allgemeine Vorbemerkungen über Fadenmoleküle.

Bei gewissen Reaktionen, insbesondere bei dem Polymerisationsprozeß, können sich aus kleinen Molekülen durch einfache Aneinanderreihung große kettenförmige Moleküle bilden, z. B. nach dem Schema:



[3]) Zudem ist dieser Stoff in Form von Folien, Fäden oder Bändern in chemisch reinem Zustand erhältlich, während bei anderen hochpolymeren Produkten, sofern man sie im Handel beziehen kann, die Kenntnis der genaueren chemischen Zusammensetzung nicht in gleicher Weise vorausgesetzt werden darf, zumal bei der Verarbeitung oft Zusätze beigemischt werden. Eine Herstellung anderer chemisch ähnlich gut definierter Stoffe im Laboratorium ist möglich, doch setzt die einwandfreie Verarbeitung zu Fäden und Folien besondere technische Mittel voraus.

[4]) Allgemeine Literatur darüber z. B. in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe (Leipzig 1939). Ferner H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932).

[5]) W. Haller, Kolloid-Z. **61**, 26 (1932).

[6]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934).

[7]) Dieser Theorie der molekularen Knäuel steht die der relativ starren Stäbchenmoleküle von H. Staudinger und seinen Schülern entgegen. Doch können mit dieser zweiten Theorie gewisse bei der Verformung auftretende Eigenschaften, insbesondere die hochelastischen, nicht gedeutet werden. Auch die Erklärung der reversiblen Dehnbarkeit auf das mehrfache der ursprünglichen Länge ist ohne die Annahme einer Knäuelung nicht möglich. Man vergleiche hierzu die Fußnote 64, Seite 151. Allerdings muß zugegeben werden, daß die Knäuelung oft nicht so ausgeprägt sein mag, wie es einer völlig freien Drehbarkeit entspräche. Man vergleiche hierzu das über die Fadensteifheit auf Seite 144 Gesagte.

[8]) Vgl. hierzu das auf Seite 142, letzter Abschnitt Gesagte.

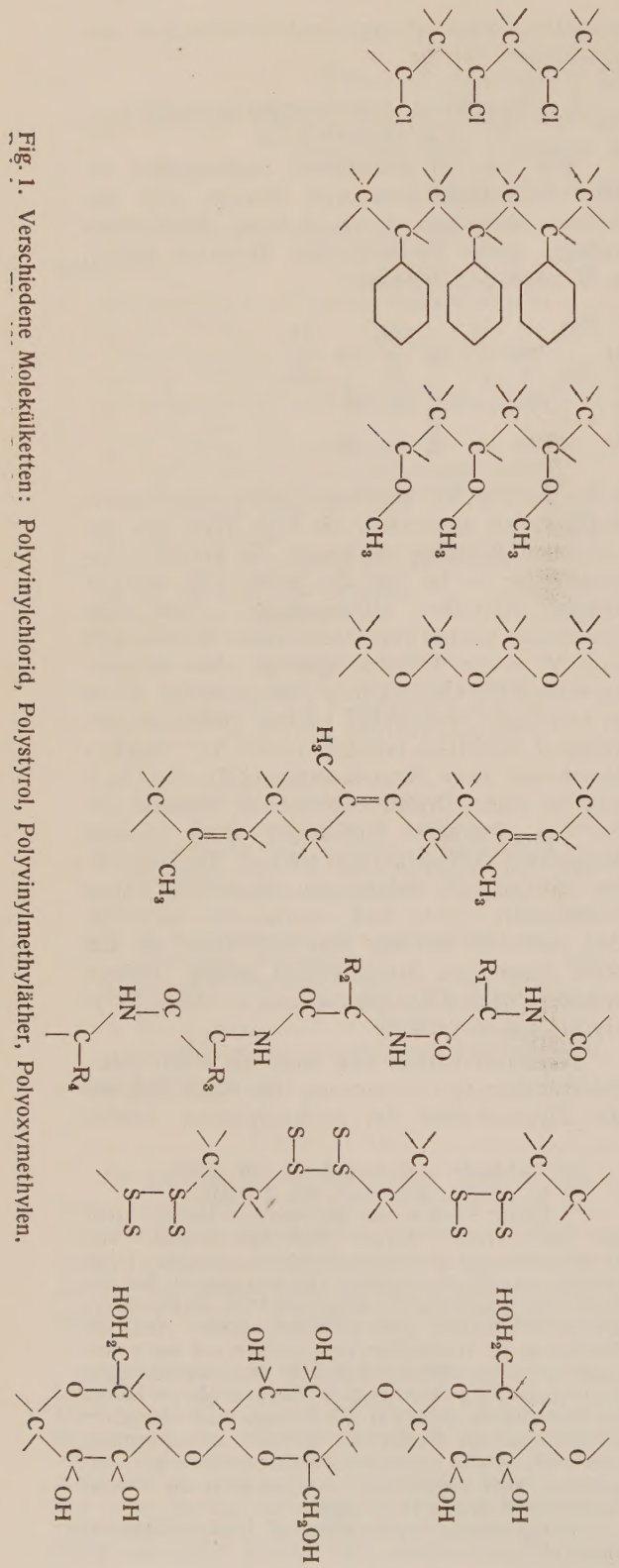


Fig. 1. Verschiedene Molekülketten: Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyvinylmethyläther, Polyoxymethylen.

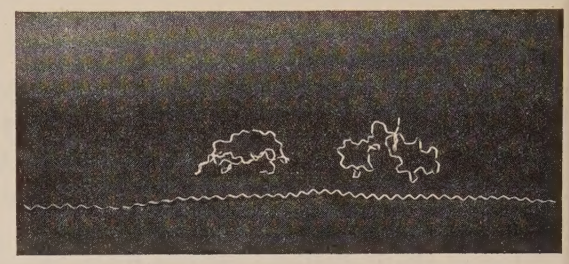


Fig. 2. Drahtmodell für die Knäuelung einer Molekülkette mit 86 C-Atomen.

aus[9]). Der Erweichungspunkt und die Lage des gegebenenfalls vorhandenen hochelastischen Temperaturbereiches hängen z. B. stark von den gegenseitigen Kräften ab, ebenso wie die Neigung zur Kristallisation oder Micellbildung[10]). Überhaupt gibt es Eigenschaften, die wesentlich allein durch den Bau und Charakter des monomeren Restes bestimmt sind: Die mittlere Raumerfüllung, der Brechungsexponent. Andere Eigenschaften dagegen ergeben sich erst aus dem hochpolymeren Charakter. Sie sind dann sogar oft unabhängig von der Art des monomeren Restes und wesentlich nur durch die Tatsache des Bestehens langer kettenförmiger Moleküle bedingt[11]). Diese zweite Art von Eigenschaften ist es auch, die sich mit dem Ordnungszustand ändert.

Die Bildung fadenmolekularer Stoffe geschieht nicht wie bei sonstigen chemischen Reaktionen durch stöchiometrische Prozesse. Vielmehr handelt es sich um einen mehr oder weniger sta-

Tabelle Ia[12]). Mechanische und thermische Eigenschaften von Polystyrol als Funktion der Polymerisationstemperatur.

| Polymerisationstemperatur in ° | Schlagbiegefestigkeit in cm kg/qcm | Biegefestigkeit in kg/qcm | Wärmefestigkeit n. Martens in ° C |
|---|---|---|---|
| 120 | 12 | 600 | 68 |
| 98—100 | 14 | 650 | 70 |
| 90—92 | 18 | 700 | 70 |
| 85 | 22,5 | 750 | 80 |

[9]) Ein sehr interessanter Fall ist der der Salze polyvalenter hochmolekularer Säuren, bei denen ionale zwischenmolekulare Kräfte auftreten.

[10]) Dies wurde schon in dem Abschnitt Kolloidphysik (F. H. Müller in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, S. 156ff.) hervorgehoben.

[11]) Auf Grund dieser Tatsache ergeben Untersuchungen an Polystyrol, d. h. an nur einem bestimmten Material, trotz dieser Beschränkung weitgehend allgemeingültige Einblicke.

[12]) Entnommen aus R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe (Leipzig 1939), S. 317.

Tabelle Ib. Mechanische und thermische Eigenschaften der im weiteren verwendeten Polystyrole[13]).

| Polymerisat | Polymerisations-temperatur | Schlagbiegefestigkeit in cm kg/qcm | Biegefestigkeit in kg/qcm | Wärmefestigkeit**) nach Martens °C | nach Vicat °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | ~150° | 7—8 | 500—600 | 60 | 85 |
| 2 | ~100° | 15—18 | 800 | 70 | 98 |
| 3 a*) | ~ 85° | 22—24 | 800—900 | 80 | 110 |
| 3 b | ~ 85° | 25 | 800—900 | 82 | 112 |

*) Polymerisat a unbehandelt, b 5 Stunden auf 300° erhitzt. Das Fadenziehvermögen der Probe b aus benzolischer Lösung unter gleicher Bedingung erwies sich als ca. 10mal geringer als das von a. Man vergleiche hierzu den Abbau von Polyisobutylen beim Walzen: Tabelle 51 in R. Houwink, loc. cit.
**) Die Grenztemperaturen für den gereckten Zustand (s. II. Teil dieser Arbeit, nächstes Heft) liegen etwa in der Mitte zwischen den beiden Wärmefestigkeiten.

tistischen Zusammentritt von einer jeweils verschieden großen Anzahl monomerer Moleküle zum Makromolekül z. B. durch eine Kettenreaktion. Die dabei entstehenden Molekülketten sind also verschieden lang[14]). Man nennt bekanntlich die Anzahl monomerer Moleküle, die eine Kette bilden, den Polymerisationsgrad und die Funktion, die die relative Häufigkeit der einzelnen Kettenlängen beschreibt, die polymer-homologe Verteilung. Mittlerer Polymerisationsgrad und polymer-homologe Verteilung bestimmen also wesentlich die Eigenschaften des Stoffes, soweit sie von dem hochmolekularen Bau herrühren (Tabelle Ib in Verbindung mit Fig. 4 als Beispiel).

Während der mittlere Polymerisationsgrad verhältnismäßig leicht — beispielsweise aus Zähigkeitsmessungen oder osmotischen Messungen — annähernd gefolgert werden kann, ist die Bestimmung der Verteilungskurve umständlicher. Fig. 3 zeigt die für einige Substanzen gefundenen Funktionen[15]). Die Art der Entstehung beeinflußt diese Kurven stark. Die drei im folgenden verwendeten Polystyrole — ein rasch polymerisiertes, ein langsam und bei geregelter Temperatur polymerisiertes und ein in Emulsion polymerisiertes — besitzen qualitativ die in Fig. 4 gezeichneten Verteilungskurven[16]).

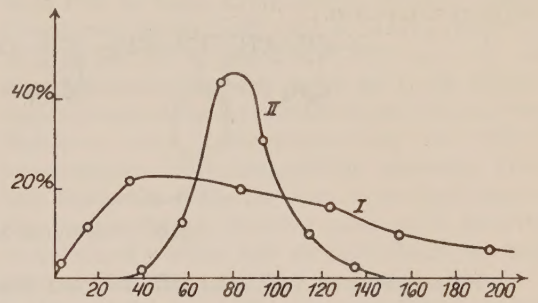



Fig. 3. Verteilungskurve für eine Polyisobutylenprobe (G. V. Schulz) und eine Polystyrolprobe (R. Signer). Abszisse: Molekulargewicht in $n \cdot 10^3$, Ordinate: relativer Anteil in Prozenten.

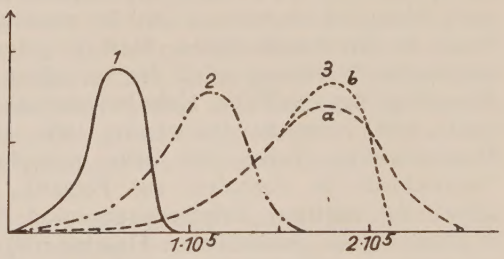



Fig. 4. Qualitative Verteilungskurven für die verwendeten Polystyrole, entsprechend Tabelle I. Abszisse, Molekulargewicht, Ordinate: Prozentualer Anteil.

Sowohl ein geringer Anteil von sehr niedrig polymerem, wie auch nur kleine Mengen von besonders hochpolymerem Material können gewisse Eigenschaften stark verändern[17]). Diese Eigenart makromolekularer Stoffe zeigt übrigens, wie schwer es ist, bei Versuchen mit derartigen Substanzen so gleichmäßige Verhältnisse zu schaffen, daß die Genauigkeit der experimentellen Ergeb-

[13]) Die meisten Versuche fanden mit Polymerisat 2 statt.

[14]) Die chemische Kinetik der Kettenreaktionen sind Gegenstand vieler Arbeiten von Dostal und Mark, Breitenbach und Mitarbeitern, Sueß und Mitarbeitern, I. Loebering [Kolloid-Beih. **50**, 235 (1939), P. I. Flory, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3338 (1939)], G. V. Schulz. Zusammenfassende Darstellung in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe (Leipzig 1939), loc. cit.

[15]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B. **30**, 379 (1935). R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta **17**, 726 (1934).

[16]) Der Fig. 4 liegen keine ausführlichen quantitativen Messungen zugrunde. Die Kurven stellen also die Verhältnisse mehr schematisch dar, so wie es sich aus Teilversuchen erschließen ließ.

[17]) So hängt z. B. das Vermögen einer Polystyrollösung, Fäden zu ziehen, ganz wesentlich von dem Vorhandensein eines geringen Anteils extrem langer Ketten ab.

nisse den in der Physik sonst üblichen Werten entspricht[18]) (vgl. hierzu Tabelle I).

Stoffe aus Fadenmolekülen lassen es oft zu, daß man durch chemische Einflüsse zwischen die einzelnen molekularen Ketten Querbindungen einfügen kann. Der Stoff wächst dabei gleichsam zu einem einzigen Riesenmolekül bzw. zu einem riesengroßen Hauptvalenzgitter zusammen. Die bekannteste derartige Reaktion ist das Vulkani sieren des Kautschuks, bei der sich Schwefe brücken zwischen die Polyisoprenketten ein bauen[19]). Kern[20]) hat im Anschluß an ein vo Staudinger[21]) aufgefundenes Produkt, ein Poly styrol, das mit Hilfe geringer Mengen vo Divinylstyrol vernetzt wurde (Fig. 5), allgemei die Möglichkeiten der Vernetzung aufgezeigt.

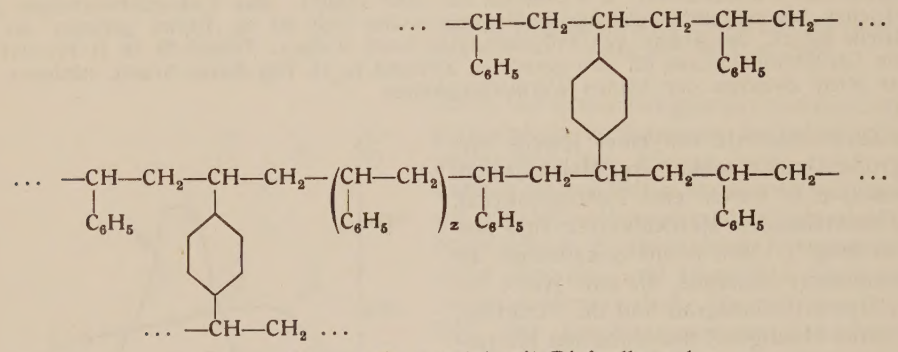


Fig. 5. Polystyrol, vernetzt mit Divinylbenzol.

Netzstrukturen verhalten sich oft ganz ähnlich, auch in bezug auf Ordnungseffekte, wie die verfilzten Strukturen, besonders bei nur schwacher Vernetzung. Netzstrukturen sind also in die weiteren Betrachtungen einbezogen. Zu ihrer Charakterisierung dient in Analogie zum mittleren Polymerisationsgrad die mittlere Zahl der monomeren Reste, die eine Masche bilden. Statt der polymerhomologen Verteilung spielt die Verteilung der Maschengrößen eine Rolle. Hohe Polymerisationsgrade und schwache Vernetzung, also große Maschenweiten, haben nur sehr geringfügige Unterschiede im Verhalten zur Folge[22]). Abnehmender mittlerer Polymerisationsgrad führt in Richtung zur gewöhnlichen Flüssigkeit[23]), abnehmende Maschenweite bedeutet Annäherun an den gewöhnlichen amorphfesten Zustand[24]).

Ganz allgemein kann man sich die im weitere verwendeten makromolekularen Strukturen fo gendermaßen entstanden denken: In einer Flü sigkeit werden die Moleküle irgendwie statistis derart zusammengefaßt, daß jedes mit zwei Par nern chemisch verkettet ist. Man erhält so d verfilzten Strukturen. Erlaubt man hin un wieder einem Molekül auch eine drei- oder vie fache chemische Verkettung, so erhält man Netz Dieser gedankliche Prozeß zeigt wiederum, w wenig sich bei diesem Übergang vom monomere zum polymeren Material die Raumerfüllun ändern wird, eine Tatsache, die in Tabelle zahlenmäßig belegt ist[25]).

[18]) Man vergleiche hierzu auch Tabelle VII, S.175.

[19]) Dies entspricht der heute wohl allgemein anerkannten Vorstellung über den Vulkanisationsprozeß [vgl. R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), S. 181]. Auch gestattet diese Vorstellung viele Eigenarten des Kautschuks in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt zu erklären: vgl. H. L. Curtis und A.T. Mac Pherson, A. H. Scott, Sci. Pap. Bur. of Stand Nr. 560 (1927/28) und Nr. 585 (1933); F. H. Müller, loc. cit.

[20]) W. Kern, Kunststoffe **28**, 257 (1938).

[21]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1164 (1934).

[22]) Vernetzte Strukturen z. B. sind im allgemeinen nicht mehr löslich, zum mindesten nicht bis zum Solzustand. Sie quellen nur.

[23]) So ist Polyisobutylen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad eine zähe Flüssigkeit mit allen Übergängen bis zum festen kautschukelastischen Stoff (technisch bekannt als Oppanole). Ähnliches gilt für die Polyakrylsäurederivate (Plexigum un Plexiglas).

[24]) Während Naturkautschuk sich in geeignete Flüssigkeiten auflösen läßt, ist ein Vulkanisat m $^1/_2$—1 Proz. Schwefel nur quellbar, aber auch se elastisch (Weichgummi). Setzt man hingegen d Gehalt an Schwefel bis auf 20—32 Proz. herauf, entsteht Hartgummi, ein bei normalen Temperatur fester Körper. Man kann ihn als ein sehr engmaschig Netz auffassen.

[25]) Im Schrifttum ist der Vorstellung von Kuh (loc. cit.) über die Knäuelung oft der Einwand em gegengehalten worden, daß derartige Moleküle eine viel zu lockeren, den beobachteten Dichten wide sprechenden Aufbau der Polymerisate bedingen mü ten, und daß deshalb nur Strukturen mit weitgehen paralleler Lagerung der Fadenmoleküle in kleine Bereichen in der Natur vorkommen könnten. D gedankliche Prozeß zeigt, wie beim Übergang von d

Tabelle II. Dichteänderung durch die Polymerisation.

| Substanz | monomer | polymer |
|---|---|---|
| Polystyrol . . . . . | 0,903 | 1,05 |
| Polyisopren . . . . . | 0,679 | 0,957 |
| Polyisobutylen . . . . | 0,62 | 0,93 |

Die hier behandelten hochpolymeren Strukturen sind also von anderer Art als z. B. die von Kratky, Hermans und anderen an Zellulosederivaten festgestellten. Bei den ersteren haben wir einen wirklichen Filz vorliegen: die molekularen Fäden laufen wirr durcheinander[26]), bei den letzteren spielt eine ausgeprägte Ordnung im kleinen die wesentliche Rolle, nämlich die ungefähr parallele Lagerung benachbarter Ketten. Im weiteren soll nur die Behandlung der echten molekularen Filz- und Netzstrukturen erfolgen; die des vorgeordneten Typs, wie wir diese zweite Art nennen, ist Gegenstand von Arbeiten der obengenannten Verfasser (und anderer).

Es hängt von der Stärke der Nebenvalenzkräfte zwischen den Ketten ab, ob der Bau eines Stoffes mehr dem einen Grenzfall, dem des echten Filzes oder Netzes, oder dem anderen, dem des Types mit ausgeprägter Ordnung im kleinen, entspricht. Starke Nebenvalenzen oder zwischenmolekulare Kräfte, wie sie bei den Zellulosen herrschen, werden zum zweiten Typus führen, schwache zwischenmolekulare Kräfte, wie z. B. beim Polyisobutylen und beim Polystyrol, dagegen zum ersten Typ. Vorgeordnete Filze kristallisieren, sofern sie nicht schon in das Kristallgitter eingeschnappte Bereiche enthalten (Zellulose), besonders bei Zug, leichter als echte. Doch spielt dabei außer den die Kristallisation begünstigenden Kräften auch noch der regelmäßige Bau des monomeren Grundmoleküls eine wesentliche Rolle. So wird der Benzolring des Polystyrols eine regelmäßige Anordnung stark stören, während die Stellung der $CH_3$-Gruppen des Polyisobutylens oder der Cl-Gruppe des Polyvinylchlorids eine Ordnung wiederum eher zuläßt[27, 28]).

Die beiden herausgestellten Typen, echter molekularer und Filz mit Vorordnung, sind also als Grenztypen aufzufassen. Auch im molekularen Filz ist meist keine absolut strenge, völlige Unordnung verwirklicht (vgl. S. 144ff.) (Nahordnung!), und ein vorgeordneter Filz kann z. B. aus einer Zusammenlagerung von in der Größe keineswegs unveränderlichen micellaren (kristallisierten) Bereichen unter Zwischenschaltung von relativ ungeordneten Übergangsgebieten bestehen. Deshalb kann — z. B. durch sehr starke Quellung — eine vorgeordnete Struktur auch u. U. derartig aufgelockert werden, daß sie schließlich in einen echten Filz übergeht[29]).

Die Unterscheidung dieser beiden Arten von Strukturen hat eine vollkommene Analogie in der Unterscheidung der beiden Aufbautypen einer Flüssigkeit — dem van Arkel'schen, nur rotationsgekoppelten (nach Debye quasikristallinen) und dem Wolf'schen oder stöchiometrischen. Ersterer tritt bei geringeren, letzterer bei starken, besonders mehr valenzartig wirkenden, zwischenmolekularen Kräften auf. Eine scharfe Trennung ist auch dabei nicht möglich. Man muß jedoch zur Erklärung gewisser Eigenschaften, vor allem der

monomeren Flüssigkeit zum hochpolymeren Stoff keinerlei Aufweitung des Gefüges notwendig ist, auch wenn sich molekulare Knäuel bilden. Diese sind dann eben miteinander verschlungen. Man kann im Gegenteil sogar die geringfügige beobachtete Dichtevergrößerung verstehen. Durch die chemische Bindung rücken die monomeren Reste in einer Dimension näher zusammen, um etwa 10—20 Proz. Unter Verwendung von Zahlen, die H. A. Stuart in seinem Buch, Molekülstruktur (Berlin 1934), angibt, würden Vinylgruppen beim Zusammenrücken zur Kohlenwasserstoffkette sich um etwa 22 Proz. verkürzen. Die Abstände in den anderen Richtungen dürfen also mindestens bestehen bleiben, sie dürfen sich sogar entsprechend einer etwas größeren Sperrigkeit der fadenförmigen Moleküle um 5 Proz. erhöhen, falls man gerade die beobachtete Dichteänderung von 10 Proz. erklären will (Polystyrol).

[26]) Auch im kleinsten Volumelement sind für die monomeren Reste noch alle Raumrichtungen gleichhäufig (bis auf die S. 145 besprochene „Nahe-ordnung"). Es sei bemerkt, daß auch verzweigte Strukturen und Netze in diese Typen einbezogen sind.

[27]) So kristallisiert extrem gerecktes Polyisobutylen (R. Brill und F. Halle, Naturwiss. **26**, 12, 1938). Auch Polyvinylchlorid zeigt, sehr stark ausgezogen, schließlich Diagramme, die auf das Vorhandensein teilweise kristallisierter Bereiche hindeuten können, während für Polystyrol, auch in höchstgereckter Form, bis jetzt Kristallisationseffekte noch nicht beobachtet werden konnten. (Es sei an dieser Stelle Herrn Dr. Bumm für die Aufnahme einiger Diagramme bestens gedankt.)

[28]) Man vergleiche hierzu Meeting of Faraday Soc. (1935), Trans. Faraday Soc. **32** (1936), Vortrag von Katz (S. 74) und Diskussion (S. 409). Die Kristallisationsfähigkeit von Polyisopren kann durch Vulkanisation geschwächt werden. Dies beruht auf einer Zerstörung des regelmäßigen Baues durch die eingefügten Schwefelbrücken. Man vergleiche ferner die Bemerkungen über den regelmäßigen Aufbau der Seitenketten von Polyvinylderivaten: S. 117ff. daselbst.

[29]) Diese Auffassung wird z. B. durch neue Untersuchungen von Hermans über Deformationen von hochgequollenen Hydratzellulosen nahegelegt. [Nederl. Akad. Wetensch. Proc. **43**, 3 (1940).]

dielektrischen, beide Ordnungstypen unbedingt als bestehend annehmen[30]).

## II. Ordnungszustände und deren formelmäßige Erfassung.

### a) Definition der Ordnung im echten molekularen Netz oder Filz.

Wird ein Stück Materie, das aus verfilzten oder vernetzten Fadenmolekülen aufgebaut ist, verformt — beispielsweise gereckt — so entsteht eine gewisse Ausrichtung der vorher ungeordnet liegenden Molekülketten oder Kettenteile. Das einzelne Molekül kann bei diesem Vorgang in ganz verschiedener Weise seine Gestalt ändern; denn diese ist schon vor dem Eintreten der Reckung nur statistisch gegeben. Trotz dieser Unbestimmtheit läßt sich die Formänderung der Moleküle auf Grund statistischer Betrachtungen formelmäßig erfassen. Kuhn hat in seinen Arbeiten über die kinetische Theorie der Kautschukelastizität eingehende Rechnungen über die Gestaltswahrscheinlichkeiten und die damit verknüpften Entropieänderungen angestellt[31]). Dabei mußte er zur Vereinfachung des Problems gewisse einschränkende Annahmen treffen, die aber einen wesentlichen Einfluß nur auf die Zahlenfaktoren, nicht auf das Grundsätzliche haben dürften[32]).

Statt von der Gestalt der ganzen Makromoleküle auszugehen, kann man bei der Beschreibung von Deformationen bei Filz- und Netzstrukturen auch in entgegengesetzter Weise verfahren: Man kann sich für die Veränderungen interessieren, die der einzelne monomere Rest in bezug auf seine Richtung erleidet. Dies soll im folgenden geschehen. Der monomere Rest ist dann das Primäre, der Grundbaustein der Struktur, die Verknüpfung von jeweils einer gewissen Zahl von Resten zu Fadenmolekülen oder zum Netz ein Faktor, der erst sekundär in Erscheinung tritt. Es wird sich zeigen, daß bei einem solchen Vorgehen eine Reihe Eigenschaften der hochpolymeren Stoffe einer rechnerischen Erfassung besser zugänglich werden als auf dem anderen Wege, dem der Betrachtung der Gesamtgestalt der Makromoleküle[33]).

Wir ordnen also jedem monomeren Rest eine Richtung zu, die so definiert ist, daß sie bei gestrecktem Makromolekül parallel zur Längsachse liegen soll. Infolge der freien Drehbarkeit um Valenzbindungen wird ein Fadenmolekül kaum in der gestreckten Form vorliegen. Es wird sich knäueln. Die Kuhn'schen Rechnungen zeigen sogar, daß die gestreckte Form außerordentlich unwahrscheinlich ist, die statistisch aufgefaßte Knäuelgestalt also den Normalzustand darstellt. So ist schon bei Beschränkung auf jeweils ein einzelnes Fadenmolekül für die monomeren Reste im allgemeinen die Möglichkeit gegeben, in irgendeiner Richtung zu stehen.

An sich ist die gegenseitige Richtung zweier aufeinanderfolgender Glieder eines Fadenmoleküls nicht ganz willkürlich; denn aus der zweifach unendlichen Mannigfaltigkeit der Raumrichtungen um einen Punkt $P$ wird eine einfach unendliche, der Kegel $K$, ausgewählt, die durch den Valenzwinkel bestimmt ist (Fig. 6). Fassen wir jedoch jeweils eine Reihe monomerer Reste zusammen — so wie es auch schon Kuhn in einer seiner Überlegungen getan hat[34]) — dann zeigt sich, daß die Richtung des $n$-ten Restes vom ersten schließlich unabhängig wird. Die Mindestzahl $m$ von Kettengliedern, die notwendig ist, diese gegenseitige Richtungsverkopplung praktisch aufhören zu lassen, hängt vom Valenzwinkel und von etwaigen sterischen Hinderungen bei der Drehung ab. Wir können sie — gegebenenfalls auch die mit der mittleren Dimension des monomeren Restes multiplizierte Zahl, die entsprechende Mindestkettenlänge — als Maß für die Steifheit eines Fadenmoleküls auffassen. Sie überschreitet praktisch kaum die Zahl von 5—10 Å[35]) für Polystyrol oder 30—40 Å für Zellulose[36], [37]).

---

[30]) Hierzu F. H. Müller, Physik. Z. **38**, 498 (1937) und Z. Elektrochem. **43**, 863 (1937). In diesen Arbeiten befinden sich nähere Literaturangaben.

[31]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934).

[32]) Man vergleiche hierzu Fußnote 131, S. 170, die diesen Unterschied der Zahlenfaktoren behandelt, die bei den Kuhn'schen Rechnungen und den hier entwickelten Vorstellungen auftreten.

[33]) Es ist andererseits klar, daß sich die folgenden Betrachtungen in mancherlei Hinsichten eng an die Kuhn'schen Überlegungen anschließen werden.

[34]) W. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936).

[35]) D. h. 2—4 monomere Reste oder bei Vinylpolymerisaten 4—8 freidrehbare C—C-Valenzen.

[36]) Diese Tatsache einer stärker ausgeprägten Starrheit bei der Zellulose und ihren Derivaten ist einer der Gründe, daß bei ihr starke Micellbildung auftritt. Durch die größere Steifheit wird die Parallelisierung der Ketten auf größere Strecken begünstigt.

[37]) Es ist nicht ohne weiteres möglich, eine brauchbare quantitative Formulierung für diesen Begriff der Fadensteifheit anzugeben. Im allgemeinen wird die Zahl der notwendigen Kettenglieder, die zu einer Richtungsentkopplung führen, um so größer sein, je kleiner der Valenzwinkel ist. Auch ist zu berücksichtigen, daß der einzelne monomere Rest je nach seinem Aufbau an sich schon mehr oder weniger Drehfreiheitsgrade enthalten kann. Andererseits werden oft sterische Hinderungen bestehen, oder die Dreh-

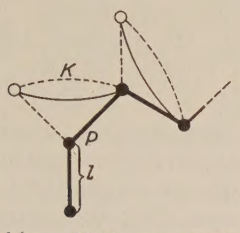



Fig. 6. Frei drehbare Kette von Kohlenstoff Atomen.

Damit ist gezeigt, daß bei allen Betrachtungen, bei denen es nicht gerade auf aufeinanderfolgende Kettenglieder ankommt, die monomeren Reste in bezug auf ihre Richtung als unabhängig voneinander aufgefaßt werden können. Die Richtungsverknüpfung ist also nur eine Korrektur, die sich ähnlich wie etwa die Berücksichtigung von einer Nahordnung, beispielsweise der quasi-

barkeit um eine Valenzbindung wird durch potentielle Energieschwellen herabgesetzt. Das letztere dürfte sogar den Normalfall darstellen. Selbst bei Polystyrol sind also derartige sterische und energetische Behinderungen zu erwarten (Fig. 7).

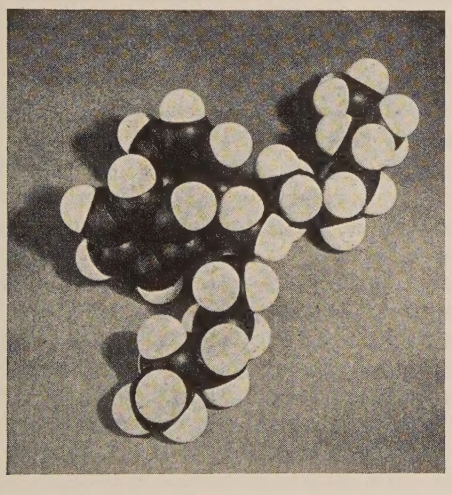


Fig. 7. Stück einer Polystyrolkette als Kalottenmodell nach H. A. Stuart [Z. techn. Physik **15**, 566 (1934)] zur Veranschaulichung der tatsächlichen Raumerfüllung. Von 5 Benzolringen sind nur 2 im Modell angebracht.

Der Theorie der statistischen Molekülknäuel steht im Schrifttum die des starren Stäbchenmoleküls diametral entgegen (H. Staudinger und seine Schüler, loc. cit.). Wenngleich zugegeben werden muß, daß die obenerwähnte Behinderung der Drehbarkeiten die Knäuelung der Moleküle herabsetzen wird, so folgt trotzdem für den Grenzfall hoher Polymerisationsgrade die Gültigkeit der Kuhn'schen Formeln. Nur wird die Knäuelung insofern lockerer sein, als der Polymerisationsgrad $z$ durch den Quotienten $z/m$ zu ersetzen ist. Die Größe $m$ entspricht dabei eben der Fadensteifheit. Auf keinen Fall kristallinen Struktur in Flüssigkeiten, auswirken wird[38]).

Die Zustände von Faden- und Netzstrukturen (die Formulierung ist also sehr allgemein, es kann sich um linear unverzweigte oder verzweigte Kettenmolekel, vernetzt oder unvernetzt, handeln!) sind demnach durch Richtungsverteilungsfunktionen der monomeren Reste beschreibbar. Wir denken uns zu jedem monomeren Rest eines Stückes hochpolymeren Stoffes eine Parallele durch den Mittelpunkt einer Einheitskugel gelegt und die Durchstoßpunkte markiert[39]). Ihre Dichte auf der Kugelfläche gibt die gesuchte Verteilungsfunktion $f \cdot f d\Omega$ stellt die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen der Orientierungen im Raumwinkel $d\Omega$ dar. Für vollkommen entspanntes, ausgeglichenes Material ist diese Funktion $f$ eine Konstante. Alle Richtungen sind gleich wahrscheinlich. Wird dasselbe Stück verformt — z. B. gereckt — so entsteht eine mittlere Ausrichtung der Ketten parallel zur Reckrichtung. Die Verteilungsfunktion $f$ wird in der Nähe zweier Pole größere Werte annehmen; wir haben eine achsiale Ordnung vor uns. Bei Pressung tritt das Gegenteil ein: Die größeren Werte von $f$ liegen auf einem Großkreis; wir haben eine

kann man, auch wenn nur teilweise freie Drehbarkeiten um Bindungen der Molekülketten vorhanden sind, annehmen, daß gleichsam elastische, auf eine Streckung der Gesamtmoleküle hinzielende Kräfte bestehen [R. Signer, Trans. Faraday Soc. **32**, 306 (1936)]. Im übrigen haben dielektrische Messungen, auch für recht kurze Moleküle, z. B. für 1—5-Dichlorpentan, gezeigt, daß die Molekülenden sich praktisch unabhängig voneinander bewegen können [A. Riedinger, Physik. Z. **39**, 380 (1938)].

Die von R. Signer (loc. cit.) ausgesprochene Meinung, daß ein gelöstes Fadenmolekül durch osmotische Kräfte zwischen seinen Teilen entknäuelt wird, kann ebenfalls nur insoweit Geltung haben, als dadurch eine Lockerung des Knäuels zustande kommt. Eine vollkommene Streckung des Moleküls verbietet sich auf Grund der Vorstellungen über den osmotischen Druck.

[38]) Die Naheordnung bedeutet ja, daß unmittelbar benachbarte Moleküle in ihren Richtungen nicht voneinander unabhängig sind. Man vergleiche F. H. Müller, Z. Elektrochem. **43**, 863 (1937).

[39]) Diese „Lagenkugel" wurde von M. Polanyi [Physik. Z. **7**, 149 (1921)] bei der Behandlung der Richtungsverteilung in polykristallinen Systemen verwendet und dann von Kratky [Kolloid-Z. **84**, 149 (1938)] in seinen Arbeiten über die Micellorientierungen bei Deformationen von Zellulosen übernommen. An sich ist eine solche Darstellung in statistischen Betrachtungen der Molekularphysik allgemein üblich, wie z. B. die Darstellung der polaren Orientierung [P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929)] oder der Theorie des Kerreffektes [P. Debye und H. Sack, Handbuch der Radiologie, Bd. VI/2 (Leipzig 1934)] zeigt.

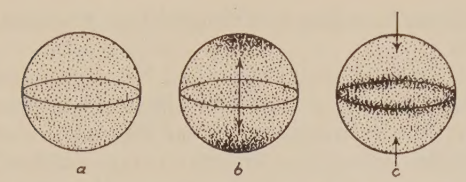



Fig. 8. Lagenkugel der Verteilungsfunktion $f$.
a) Unordnung.
b) Achsiale Ordnung.
c) Planare Ordnung.

planare Ordnung vor uns (Fig. 8). Letztere können wir auch als molekulare Ringfaserstruktur bezeichnen, da sie vollkommen diesem Kratky-schen Begriff entspricht, nur daß an Stelle der Micellen die monomeren Reste zu denken sind.

Achsialer und planarer Ordnungszustand sind die beiden Grundtypen. Sie lassen sich durch eine Formel beschreiben, in der $f$ zweckmäßig nach Kugelfunktionen[40]) entwickelt ist:

$$f = f_0(1 + A_1P_1 + A_2P_2 + \ldots).$$

Dabei fallen für alle Eigenschaften, bei denen es nicht auf die Fortschreitungsrichtung längs der Kette ankommt, aus Symmetriegründen in der Verteilungsfunktion die Glieder mit ungeraden Kugelfunktionen fort. Die Koeffizienten $A$ sind überwiegend positiv bei achsialer, überwiegend negativ bei planarer Ordnung. Man kann sie wiederum als Funktionen von Parametern bestimmen, die bei der Erzeugung der Ordnungszustände eine Rolle spielen.

### b) Vorläufige Betrachtungen über den Zusammenhang der Raumrichtungsfunktion mit den Parametern der Verformung und der Netzstruktur.

Die gewöhnliche Art der Erzeugung von Ordnungszuständen in Faden- und Netzstrukturen ist die der mechanischen Verformung, im einfachsten Falle die Reckung oder Stauchung[41]). So ist es naheliegend, daß man versucht, den sich einstellenden Ordnungszustand bei gegebener Verformung aus dem völlig amorphen Zustand in Abhängigkeit von einem Verformungsparameter darzustellen. Die folgenden vorläufigen Betrachtungen werden jedoch erkennen lassen, daß dieses Problem die Kenntnis der Abhängigkeit gewisser Eigenschaften vom vorhandenen Ordnungszustand voraussetzt. Die genauere Ableitung wird uns deshalb erst in einem späteren Kapitel beschäftigen (s. Kap. V, im II. Teil).

Streng ist diese Aufgabe überhaupt nicht lösbar. Die bei solchen Änderungen mitspielenden Faktoren sind sehr mannigfaltig[42]). Man muß nähere Vorstellungen über die Lagerung und vor allem über die Bewegungsmöglichkeiten der einzelnen Molekülfäden haben. Beides aber hängt von der betrachteten Substanz und insbesondere auch von deren Temperatur ab[43]). Wenn trotzdem hier schon einiges über den Zusammenhang von Verformung und Ordnungszustand angeführt werden soll, so geschieht dies deshalb, weil damit ein gewisser orientierender Einblick in die bei den molekularen Strukturen stattfinden Änderungen verbunden ist und so spätere Überlegungen vorbereitet werden.

Den Versuch, einen Zusammenhang zwischen Dehnung und Orientierung der Bauelemente (Micelle) in einem Netz aufzustellen, haben schon Kratky, Hermans und Mitarbeiter für den Fall der micellaren Stoffe unternommen. Da die folgenden vorläufigen Betrachtungen eine gewisse Ähnlichkeit mit diesen Überlegungen haben, seien diese Vorstellungen kurz dargelegt. Kratky[44]) unterscheidet zwei Grenzfälle, den der freischwebenden und den der verhängten Micellen.

Der erstere entspricht genau dem weiter unten als erste Näherung gegebenen Bild: Jedes zu orientierende Teilchen bewegt sich unabhängig von seinen Nachbarn wie ein in einem plastischen Medium eingebettetes Stäbchen. Im zweiten Falle sind die Micellen in bestimmter Weise zu Ketten miteinander verhängt, wobei die Gelenke den amorphen Zwischenbereichen entsprechen. Aus Gründen der Raumerfüllung muß man dabei wegen der Größe der zu orientierenden Teilchen eine parallele Lagerung in kleinen Bereichen annehmen. Das ist bei einzelnen Molekülen nicht notwendig, da sie nicht so groß und starr wie die kristallisierten Bereiche sind.

Im zweiten Falle erfahren bei einer Verformung die einzelnen Micellen Drehmomente, die

[40]) Eine solche Entwicklung hat die Eigenschaft, daß sie über die ganze Kugel integriert, eine Konstante ($4\pi f_0$) ergibt, entsprechend der Tatsache, daß die Gesamtzahl der betrachteten Reste in einem gegebenen Materialstück unveränderlich ist.

[41]) Doch können auch andere Umstände zu Ordnungen führen, z. B. die Entquellung, das Eintrocknen einer Lösung oder Orientierungen beispielsweise im elektrischen Feld.

[42]) Es wird sich später zeigen, daß sogar Faktoren, wie die Verformungsgeschwindigkeit, eine Rolle mitspielen können.

[43]) Das bedeutet keinen Widerspruch zu dem in der Einleitung Gesagten. Nicht der Zusammenhang von Ordnung und Eigenschaften, sondern die Erreichung einer bestimmten Ordnung in Abhängigkeit von der Verformung steht hier zur Diskussion (Kap. IV und VI).

[44]) O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933) und **84**, 149 (1938).

von ihrer Orientierung zur Streckungsrichtung abhängen. Für diese Drehmomente legt Kratky als Funktion der Orientierung zur Streckungsachse gewisse Bedingungen zugrunde. Er kann dann die Richtungsverteilung nach einer Streckung um einen infinitesimalen Betrag $dl$ aus der vorhergehenden berechnen. Eine Integration ergibt schließlich die Funktion $f$ für den Endzustand nach der Gesamtstreckung um

$$\Delta l = \int_0^{\Delta l} dl,$$

wenn die anfängliche Ordnung bekannt ist (Ausgangszustand entweder vollkommene Unordnung oder Ringfaserstruktur!). Das gewonnene $f$ hängt natürlich von den Annahmen über die Drehmomente ab, doch hat Hermans in einer späteren Arbeit nachgewiesen, daß bei Berechnung gewisser Eigenschaften die spezielle Annahme über das Drehmoment sich nicht sehr verschiedenartig auswirkt. Kratky konnte gemeinsam mit Hermans und Platzek[45]) seine Betrachtungen an passend gewähltem Versuchsmaterial, an Zellulosederivaten, relativ gut bestätigen. Immerhin fand er röntgenographisch, daß das für diese Vorstellung charakteristische Zusammenschieben der Micellen in Richtung auf die Dehnungsachse hin nicht in so ausgeprägter Weise auftritt, wie es der gedachte Verformungsmechanismus verlangt. Soweit man aus dem Versuchsmaterial schon streng quantitative Schlüsse ziehen darf, zeigt sich, daß die wahre Verformung gerade einem Mittel zwischen dem Fall verhängter Micellen und dem der freischwebenden entspricht.

Wenn überhaupt eine Ähnlichkeit zwischen dem Deformationsmechanismus bei molekularen Netzen oder Filzen und dem bei micellaren Strukturen besteht, so sollte man meinen, daß dieser erstere ebenfalls dem der verhängten Struktur ähnelt. Gerade dann aber ist die Aussicht auf eine quantitative Behandlung durch das Eingehen einer speziellen Annahme über die auf den einzelnen monomeren Rest wirkende Drehkraft sehr unbehaglich. Wenn wir trotzdem zunächst ein ähnliches Verformungsmodell probieren wollen, so nur deshalb, um daran zu diskutieren, inwieweit sich der wirkliche Verformungsmechanismus anders verhält als das gewählte Modell. Wir werden dabei erkennen, daß rein geometrische Betrachtungen überhaupt nicht ausreichen, die Frage nach der Funktion $f$ zu lösen. Sie würden jede beliebige Form $f$ erlauben. Erst bei Hinzunahme einer physikalischen Bedingung wird das Problem eindeutig. Natürlich ist die Vorschrift über die Größe des auf ein Element wirkenden Drehmomentes als Funktion der Neigung gegen die Reckachse oder die Annahme der Einbettung von Stäbchen in ein plastisches Kontinuum auch eine physikalische Bedingung. Wir werden sehen, daß die erste Vorschrift (verhängter Typ) zu speziell, die zweite (freischwebender Typ) zu allgemein ist. Die allgemeinst mögliche Formulierung für das Problem aber wird erst im V. Kapitel aufstellbar sein, nämlich dann, wenn der Zusammenhang zwischen Ordnungszustand und elastischer Rückstellkraft geklärt ist.

Charakterisieren wird man mechanische Verformungsprozesse am einfachsten durch die relative Längenänderung $\pm \Delta l/l$, wobei das positive Vorzeichen der Reckung, das negative der Stauchung zuzuordnen ist[46]). Es ist demgemäß die Verteilungsfunktion $f$ als Funktion von $\Delta l/l$ zu ermitteln. Dabei soll $f$ in der für die weiteren Rechnungen bequemsten Form

$$f = f_0 [1 + (a_1 \Delta l/l + a_2 (\Delta l/l)^2 + \ldots) P_2 + (b_1 \Delta l/l + b_2 (\Delta l/l)^2 + \ldots) P_4 + \ldots] \quad (1)$$

geschrieben werden, d. h. als Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen, bei der die Koeffizienten wiederum als Potenzreihen von $\Delta l/l$ dargestellt sind[47]). Die $a_i$ und $b_i$ sind reine Zahlenfaktoren, falls außer der relativen Verlängerung kein weiterer Parameter beim Ordnen der Fadenmoleküle eine Rolle spielt.

Das letztere erweist sich sofort als eine an sich unzulässige Annahme. Jedes einzelne Fadenmolekül oder jede Masche kann nur auf einen endlichen Betrag gedehnt werden, der von Größen wie dem Polymerisationsgrad oder der Maschenweite abhängen muß, falls keine Gleitungen eintreten[48]).

Nehmen wir also einmal an, unser Materialstück bestehe aus lauter beliebig verschlungenen Ketten. Diese sind durch freibeweglich aneinandergefügte monomere Reste gebildet. Das Materialstück sei beliebig streckbar. Es habe zudem die Eigenschaft, daß bei einer Streckung für jeden Rest eine etwas erhöhte Ausrichtung entsteht (Fig. 9a). Ein spezielles Bild für ein

[45]) P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. 86, 245 (1939).

[46]) Man kann auch das Verhältnis der Länge nach der Streckung zur ursprünglichen ($v$) einführen: $v = 1 + \Delta l/l$ (Hermans, Kratky, loc. cit.). Wir werden, besonders in den Figuren, des öfteren diese Bezeichnungsweise gebrauchen.

[47]) Wie schon S. 146 gesagt, fallen aus Symmetriegründen in $f$ alle Glieder mit ungeraden Kugelfunktionen fort.

[48]) Siehe auch die Betrachtungen von Kratky (loc. cit.) über die maximale Dehnbarkeit in micellaren Stoffen.

Fig. 9. Modell der Ausrichtung. a) Fall freischwebender Stäbchen, b) Fall verhängter Stäbchen (links ungedehnt, rechts gedehnt).

solches Material wäre so beschaffen, daß in einer plastischen Masse Stäbchen eingebettet sind, die bei einer Verformung der Masse ihre Richtung zwangsläufig ändern. Die monomeren Reste wären also diese Stäbchen und die Umgebung eines jeden Restes[49]) wäre durch die Wirkung eines plastischen Kontinuums ersetzt[50]).

Bei einer Verformung würde eine Kugel aus derartigem Stoff in ein Rotationsellipsoid übergehen. Die in den Raumwinkel $d\Omega$ der Richtung $\varphi, \vartheta$ weisenden Stäbchen werden in die Richtung $\varphi', \vartheta'$ überführt, wobei die Anzahl $f d\Omega$ der erst in den Raumwinkel $d\Omega$ fallenden monomeren Reste nunmehr in den durch eine Ähnlichkeitstransformation aus $d\Omega$ entstandenen Raumwinkel $d\Omega'$ weisen. Wir suchen also einfach die Transformation $d\Omega \rightarrow d\Omega'$. Dabei gilt als notwendige und wesentliche Nebenbedingung die Unveränderlichkeit des Volumens bei der Streckung[51]).

Richtungen auf der Kugel ändern sich in die neuen Richtungen des Ellipsoides nach folgendem Schema (Fig. 10): Die Kugel vom Radius 1 geht durch die Reckung in ein Ellipsoid mit der langen

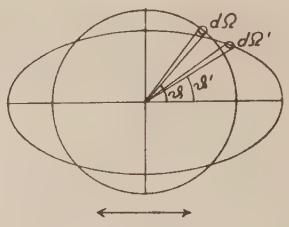



Fig. 10. Deformation von Kugel zum Ellipsoid.

Achse $c = 1 + \Delta l/l$ über. Wegen der Volumenkonstanz berechnen sich die beiden kurzen Achsen aus $a^2 \cdot c = 1$ zu $a = 1/\sqrt{1 + \Delta l/l}$. Aus dem Raumrichtungselement $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ wird $d\Omega' = \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi$ mit der Nebenbedingung

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{c}{a}\operatorname{tg}\vartheta' \qquad (2)$$

Damit ergibt sich schließlich für die Transformation die Bedingung

$$f\, d\Omega' = f_0\, d\Omega = f_0 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi,$$

wobei $\sin\vartheta\, d\vartheta$ mittels Bedingung (2) als $F(\sin\vartheta', a, c, d\vartheta')$ in die besondere Form

$$\sin\vartheta'\, d\vartheta'\, \Phi(\sin\vartheta', \cos\vartheta', a, c)$$

zu bringen ist. Das gesuchte $f$ wird also $f = f_0 \cdot \Phi$ oder ausgeschrieben:

$$f = f_0 \frac{\frac{c^2}{a^2}}{\left(\sqrt{\cos^2\vartheta' - \frac{c^2}{a^2}\sin^2\vartheta'}\right)^3}.\ ^{52}) \qquad (3)$$

Es läßt sich durch geeignete Reihenentwicklung nach $P$ schließlich in die Form

$$f = f_0\left(1 + 3\frac{\Delta l}{l}P_2 + \ldots.\right) \qquad (4)$$

überführen[53]).

Der spätere Vergleich der so gewonnenen Formel (4) mit dem Experiment wird zeigen, daß nach ihr der Ordnungszustand viel zu steil mit $\Delta l/l$ ansteigt. Der Faktor $a_1$ von $P_2$ ist also zu groß. Andererseits wird die maximale Ausrichtung erst für unendliche Dehnung erreicht. Beides hängt damit zusammen, daß Formel (4) keinerlei Parameter enthält, der die Netzstruktur charakterisiert, etwa den mittleren Vernetzungsgrad oder die mittlere Molekülläge. Eine solche Abhängigkeit muß man aber auch schon deshalb annehmen, weil verschiedene Polymerisate des-

[49]) Also sämtliche Nachbarreste.

[50]) Die Stäbchen werden sich also bei einer Verformung drehen. Sie werden aber auch voneinander abgleiten; denn das Modell enthält keine Begrenzung der Dehnbarkeit.

[51]) Damit wird für geringe $\Delta l/l$ die Poisson'sche Zahl $\mu = 0{,}5$ angenommen. Eine solche Bedingung bedeutet für die in Betracht kommenden Fälle kaum eine Einschränkung der Allgemeinheit; denn Messungen — z. B. an Kautschuk — ergeben selbst für Dehnungen auf das 4—5fache Dichteänderungen von nur wenigen Prozenten, und zwar sogar Verdichtungen. Solche bedeuten eine Volumenabnahme und entsprechen sogar einem $\mu > 0{,}5$. Eine Ausnahme bilden gequollene Gele von gewissen Zellulosederivaten, die ihr Volumen bis zu 50 Proz. bei einer Reckung vergrößern können (wahrscheinlich Aufnahme von Quellungsmittel: Kratky, Hermans). Nach H. W. Farwell, J. Appl. Phys. **10**, 109 (1939), gilt für Vinyliteharz $\mu = 0{,}5$. Derselbe Wert wurde auch für Kautschuk bei Dehnung bis 100 Proz. exakt bestätigt [L. Schiller, Ann. Phys. **22**, 204 (1907)]. Die für normale Stoffe üblichen Werte liegen zwischen 0,2 und 0,4.

[52]) Diese Formel entspricht genau der von Kratky für freischwebende Micellen errechneten, wenn man $v = 1 + \frac{\Delta l}{l}$, also $c^2/a^2 = v^3$ setzt.

[53]) Die Entwicklung dieses Ausdruckes gibt in erster Näherung gerade nur die zweite Kugelfunktion mit einem zu $\Delta l/l$ proportionalen Faktor.

selben Materials sich vollkommen abweichend voneinander verhalten.

In zwei Richtungen müssen wir deshalb das Bild vervollständigen. Erstens ist der Tatsache Rechnung zu tragen, daß schon nach einer endlichen Dehnung die bestmögliche Ordnung erreicht wird, zweitens, daß die zu richtenden monomeren Reste nicht so stark miteinander verkoppelt sind, wie es die obige Vorstellung — die ja einer fast scherenartigen Verflechtung[54]) entspricht — verlangt.

Zwar haben die Kettenglieder keineswegs alle die Möglichkeit vollkommener Orientierung; denn die Molekülfäden können sich nie vollkommen entwirren oder entknäueln, doch sind sie auch nicht derartig verknüpft, daß bei einer Reckung jeder monomere Rest eine etwas bessere Ausrichtung annimmt. Vielmehr kommt die Ausrichtung nur im statistischen Mittel zustande. Einige Reste werden sich einstellen, einige aber sich gleichzeitig desorientieren. Insgesamt wird die Ausrichtung überwiegen.

Zur Frage der maximal möglichen Dehnung gehen wir am besten von der Betrachtung eines einzelnen Fadenmoleküls aus. Ein solches bestehe aus $Z$ monomeren Resten der Länge $b$. Im wahrscheinlichsten Falle ist die Richtungsverteilung nicht ganz gleichmäßig. Sie ist es um so mehr, je größer $Z$ ist. In irgendeiner Richtung hat das Molekül zwischen Anfangs- und Endpunkt im Mittel eine Erstreckung, die proportional $\sqrt{Z}$ ist, genauer $= b\sqrt{Z/3}$. In jeder Koordinatenrichtung wird nämlich $\frac{1}{3}Z$ mal statistisch die Länge $b$ addiert oder subtrahiert. Das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{l^2}$ wird also gleich $b^2 Z/3$. Die maximale Länge des Moleküls im Falle vollkommener Streckung beträgt $Z\,b$. Damit wird die maximal mögliche Dehnung eines Moleküls vom Polymerisationsgrad $Z$ gleich

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{max} = \frac{Z \cdot b}{\sqrt{Z/3} \cdot b} = \sqrt{3Z} = c \cdot \sqrt{Z}. \qquad (5)$$

Diese Zahl ist nur ein Mittelwert; denn sie muß schwanken, je nachdem wie die Dehnungsrichtung zur Richtung der größten Abmessung des Knäuels liegt. Und sie ist unter Umständen auch wesentlich kleiner, wenn zufällig gerade ein an sich schon gestreckter Knäuel vorliegt. Doch ist für die Konstante $c$ stets ein Wert von der Größenordnung 1 zu erwarten.

Die früher abgeleitete Verteilungsfunktion (4) gibt vollkommene Unordnung für $\Delta l/l = 0$, maximale Ordnung für $\Delta l/l = \infty$. Bei einem Molekül der Gliederzahl $Z$ ist aber die maximale Ordnung, die vollkommen gestreckte Gestalt, schon bei einer Längenänderung um

$$1 + \Delta l/l = c \cdot \sqrt{Z}$$

erreicht. Wir suchen also eine Funktion $\varphi(\Delta l/l, Z)$ an Stelle von $1 + \Delta l/l$, die gleich 1 für $\Delta l/l = 0$ und gleich unendlich für $1 + \Delta l/l = c\sqrt{Z}$ wird. Die einfachste und außerdem monotone solche Funktion hat die Form[55])

$$\varphi = \frac{1 - c\sqrt{Z}}{1 + \Delta l/l - c\sqrt{Z}}.$$

Entwickelt man sie, so zeigt sich, daß statt $1 + \Delta l/l$

$$1 + \Delta l/l \cdot \frac{1}{c\sqrt{Z} - 1}$$

oder statt $\Delta l/l$ in erster Näherung

$$\Delta l/l \cdot \frac{1}{c\sqrt{Z}}$$

zu setzen ist, ein Wert, den wir z. B. in Formel (4) einführen können:

$$f = f_0 \left(1 + \frac{3}{c\sqrt{Z}} \cdot \Delta l/l \cdot P_2 + \ldots.\right). \qquad (4')$$

Bei gleicher relativer Dehnung werden also Ordnungszustände um so besser erreicht, je kleiner die Maschen des Netzes sind oder je niederpolymerer das Material ist[56]). Für unendlich große Maschen bzw. für $\infty$ lange Molekülketten (hoher Polymerisationsgrad) führt eine endliche Deformation überhaupt zu keinem merklichen Ordnungszustand[57]). Diese Feststellung ist in voller Übereinstimmung mit der Kuhn'schen Theorie[58]), und sie wurde ja hier genau wie dort als Folge der Aneinanderreihung monomerer Reste zum Fadenmolekül, also als Folge der Berücksichtigung der Gesamtgestalt der einzelnen Makromoleküle, erhalten.

Die Gestaltsänderung der Moleküle im Filz entsprechen aber keineswegs einer Deformation des einzelnen Moleküls, so wie es Fig. 11 veranschaulicht. Höchstens im Falle sehr starker pla-

[54]) Bei erlaubten Gleitungen voneinander.

[55]) Wir dürfen so vorgehen, da die Darstellung ohnehin nur eine Näherung ist.

[56]) Im letzten Fall sei vorausgesetzt, daß trotzdem kein Abgleiten stattfindet.

[57]) Man denke sich ein kurzes und ein sehr langes Kettenstück irgendwie zufällig zusammengelegt. Wird die kurze Kette um einen bestimmten Betrag gedehnt, so ändern verhältnismäßig viele Glieder ihre Richtung. Zieht man die sehr lange Kette um den gleichen Betrag aus, so ändern prozentual viel weniger Glieder die Richtung.

[58]) Quantitative Unterschiede vergleiche später S. 170 und 171.

Fig. 11. Deformation einer einfachen Kette bis zur vollkommenen Streckung.

stischer Verformung, bei der die Moleküle während des Ordnens voneinander abgleiten können[59]), wäre dieses Bild annähernd richtig. Auch ergeben die üblichen, z. B. für Kautschuk bekannten Polymerisationsgrade nach Formel (5) Werte von $Z$, die einer maximal möglichen Dehnung auf das dreißig- bis fünfzigfache entsprechen würden, während im allgemeinen die zehnfache Dehnung die höchste beobachtete reversible ist. Andere Substanzen zeigen trotz ähnlich hohem Polymerisationsgrad noch geringere Werte der maximalen Streckung. Wenn also für die Deformation weder eine Vorstellung gemäß Fig. 9 noch eine nach Fig. 11 zutrifft, so muß der wirkliche Sachverhalt noch anders liegen.

Tatsächlich wurde ein Faktor in den bisherigen Überlegungen noch nicht berücksichtigt: die statistisch vorhandene Verknotung der Molekülfäden im Filz. Er spielt eine wesentliche Rolle. Jedes Molekül ist mit anderen verschlauft, mindestens an einigen Stellen derart, daß auch bei der Deformation ein Herausgleiten nicht möglich ist. — Wir können diese Stellen in Anlehnung an Hermans als Haftpunkte[60]) bezeichnen. — Damit ergibt sich im allgemeinen für ein Fadenmolekül eine Verformung, die nicht mehr der Fig. 11 entspricht, sondern schematisch für ein isoliertes Molekül durch Fig. 12 dargestellt wird.

Fig. 12. Deformation einer teilweise verschlauften Kette bis zur maximal möglichen Streckung.

Die vollkommene Streckung ist nur möglich, wenn alle Verschlaufungen bis auf die an den Molekülenden sich lösen. Nennen wir die mittlere Gliederzahl der Teilstücke zwischen den Haftpunkten $z$, so sehen wir, daß nicht die Gesamtlänge des Fadenmoleküls, d. h. der mittlere Polymerisationsgrad $Z$, sondern die der Teilstücke $z$ in die Formeln einzusetzen ist. Der mittlere Wert von $z$ läßt sich also aus der maximal möglichen Dehnung abschätzen. Er beträgt z. B. für eine Streckung von 1000 Proz. $z \approx 100$—$200$.

Wenn alle Haftpunkte eines Netzes oder Filzes bei der Deformation erhalten bleiben — dies ist etwa der Fall beim Vorliegen von vernetzten Strukturen — so gibt es kein Abgleiten, und eine maximale Deformation kann z. B. bis zu der in Fig. 13 gezeichneten Lage erfolgen, in der

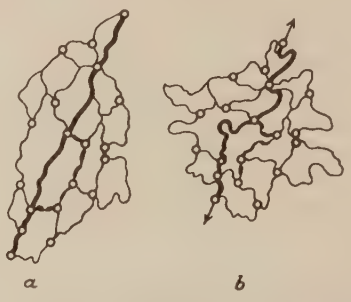



Fig. 13. Netz; a) gedehnt, b) ungedehnt. (Netz ist nicht eben, sondern räumlich zu denken.)

gewisse Fäden — die kürzesten durchlaufenden[61]) — maximal gestreckt sind. Die Lagerung der Moleküle im maximal gedehnten Falle ist damit weitgehend festgelegt. Aber auch ihre Lagerung im Ausgangszustand oder irgendeinem Zwischenzustand muß sich physikalisch definieren lassen. Hier ist nun endlich der Punkt, an dem wir die rein geometrischen Überlegungen durch eine geeignete physikalische Bedingung ergänzen müssen, durch eine Bedingung, die aber nicht so speziell sein darf wie die früher erwähnte über die Drehmomente. Wir tun dies hier vorläufig in der Form der von Kuhn entwickelten Theorie der Hochelastizität. Später, im V. Kapitel, wird sich auf Grund der Ableitungen von Kapitel IV eine für unser Bild geeignetere ergeben[62]).

Es ist eine Eigenschaft eines Stückes von einem Fadenmolekül, daß zwischen seinen Endpunkten $A$ und $B$ nur unter ganz bestimmten Verhältnissen keine Spannung herrscht, die die Entfernung dieser Punkte zu verändern sucht. Diese Verhältnisse sind durch die Statistik der Gestalt gegeben. Sie bedeuten physikalisch das Gleiche, was im Falle eines Gases die Tatsache

[59]) Und zwar so, daß die Molekülenden haften.

[60]) Die Bezeichnung Haftpunkte setzt nichts über den Verknüpfungsmechanismus voraus. [Die Bezeichnung Haftpunkt entspricht einem Vorschlag von Frey-Wyssling: Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas (Berlin 1938), S. 75.]

[61]) Diese Ketten dürfen also, besonders bei Filzen, durchaus aus Stücken jeweils verschiedener Kettenmoleküle bestehen.

[62]) Nach diesen Versuchen, die Vorgänge bei einer Deformation eines Netzes zu veranschaulichen, scheint die Aufstellung einer solchen Bedingung fast aussichtslos. Doch wird es sich zeigen, daß eine solche Formulierung mit gewissen tragbaren Idealisierungen durchaus möglich ist.

darstellt, daß Dichteschwankungen sich ausgleichen: Es werden stets die wahrscheinlichsten Konfigurationen realisiert.

Nach Kuhn[63]) herrscht zwischen den Endpunkten $A$ und $B$ eines Kettenstückes mit $z$ Gliedern dann keine Spannung, wenn die Entfernung

$$AB = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3\pi}} \cdot b \cdot \sqrt{z} \cdot \sqrt{\frac{1+\cos\beta}{1-\cos\beta}}, \qquad (6)$$

($\beta$ = Valenzwinkel, $b$ = $C$—$C$-Abstand) wird. Bei jeder anderen Entfernung $A\,B$ besteht eine Spannung, die die wahrscheinlichste Entfernung gemäß Formel (6) herzustellen bestrebt ist.

Gleichgewicht im Netz herrscht also dann, wenn an jedem Verzweigungspunkt des Netzes — an allen Haftpunkten — die Resultante aller Kräfte verschwindet. Anderenfalls wird sich die Verzweigungsstelle — z. B. Punkt $C$ in Fig. 14 —

Fig. 14. Kräfte auf einem Vernetzungspunkt $C$, gezeichnet für das Gleichgewicht.

so lange verschieben, bis diese Bedingung erfüllt ist. Greifen wir nun aus einem Netz einen gewissen Linienzug heraus, z. B. den in Fig. 15 herausgezeichneten, so wird dieser sich bei der Streckung verformen. Das geschieht aber in einer solchen Weise, daß wiederum die Spannung durch die ganzen „Ketten" hindurch der an den Enden des Netzes angreifenden entspricht. Da die Reaktionskraft als Funktion der relativen Dehnung mit zunehmender Maschengröße $z$ abnimmt, folgt, daß bei einer Streckung vor allem die großen Zyklen nachgeben[64]).

Fig. 15. Verschieden starke Dehnung eines kleinen und eines großen Zyklus. (Oben: gedehnt, unten: ungedehnt.)

[63]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 1 (1934), Formel (18).

[64]) In seinen Betrachtungen nimmt auch Kratky eine Netzzerlegung vor. Er geht dabei von dem Prinzip aus, daß die Zerlegung stets derart möglich ist, daß keine rückläufigen Teile bei den herausgegriffenen Linienzügen auftreten. Für micellare Strukturen mit ihrem verhältnismäßig steifen Aufbau wird dies sicher zutreffen. Die hier betrachteten molekularen Netze aber dürften diese Eigenschaft keineswegs besitzen, da sonst Dehnungsgrade größer als ~100 Proz. ($v = \pi:2$), wie sie oft beobachtet werden, nicht verständlich sind (vgl. Fig. 16), falls

Die im hochpolymeren Stoff vorkommenden Netzstrukturen sind nun keineswegs so locker wie die in den schematischen Abbildungen gezeichneten. Vielmehr muß man letztere als herausgegriffene Teilnetze auffassen. Es durchdringen sich also die einzelnen Maschen in mannigfacher Weise, und damit erhebt sich die Frage, inwieweit diese enge Verfilzung eine Änderung der obigen Vorstellungen bedingt bzw. sie gar zunichte machen könnte[65]).

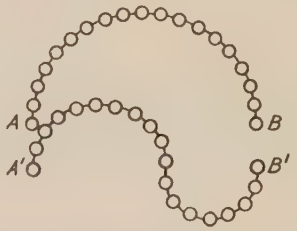



Fig. 16. Zur Veranschaulichung der maximalen Streckungsgrenze für eine Kette ohne rückläufige Teile (nach Kratky).

man im ungedehnten Falle gleichmäßige Richtungsverteilung voraussetzt. Man vergleiche jedoch zu dieser Frage die neuere Arbeit von P. H. Hermans und P. Platzek, Z. physik. Chem., Abt. A. **185**, 260 (1939).

[65]) Bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die einzelnen Molekülfäden mit ihrer außerordentlich großen Zahl von Gelenken eine ganz erhebliche Knäuelfähigkeit besitzen, darf man behaupten, daß wohl die Streckfähigkeit in den kompakten Strukturen (~ reine hochpolymere Substanzen) geringer ist als in den lockeren Netzen (~ hochpolymere Lösungen und Gele), wie sie Fig. 13 entsprechen. Doch wird diese Verkleinerung bei molekularen Netzen den Mechanismus der Deformation keineswegs grundsätzlich ändern. Wie wir noch sehen werden, haben gerade im hochelastischen Temperaturbereich die Ketten eine so starke thermische Bewegung, daß der Stoff im kleinen als Flüssigkeit betrachtet werden muß. K. Überreiter hat für diesen Zustand den sehr zutreffenden Begriff „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" geprägt [Z. physik. Chem., Abt. B. **46**, 157 (1940)]. So liegen die Verhältnisse für molekulare Netze und Filze wesentlich anders als bei den von Kratky betrachteten micellaren Strukturen, bei denen es sich um die gemeinsame Orientierung ganzer Kettenbereiche handelt, also um eine sehr viel sperrigere Anordnung. Diese, und erst diese zwingt auch — um den Raumerfüllungsverhältnissen gerecht zu werden — zu starken Bewegungseinschränkungen im Sinne der Kratky'schen Parallelisierung in kleinen Bereichen [Kratky, Kolloid-Z. **84**, 152ff. (1938).

Die kompakte Raumerfüllung hat zur Folge, daß eine vollkommene Ausrichtung — wie etwa in Fig. 11 oder 12 — nicht stattfinden kann. Durch jede Masche treten der von ihr umschlossenen Fläche entsprechend andere Fadenmoleküle hindurch. Ein Teil davon wird hin- und zurücklaufen, kann sich also bei der Streckung gegebenenfalls wie eine Schleife aufziehen, ein anderer Teil aber umschließt das die Maschen bildende Molekül. Dieser kann sich nicht entwirren. Es wird also die Streckung maximal nur soweit erfolgen, als die gegenseitige Verhängung es gestattet (Fig. 17). Die Sachlage ist also ähnlich wie bei einem geflochtenen Seil, bei dem ebenfalls in gestrecktem Zustand einzelne Fadenstücke nicht parallel zur Längsachse liegen können.

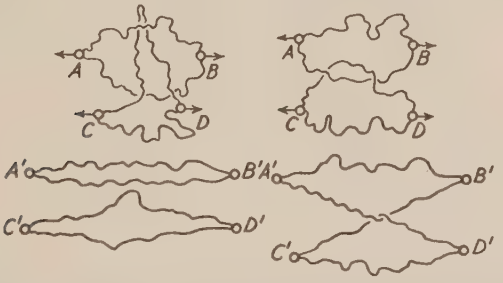



Fig. 17. Verschlaufung (links) und Durchdringung (rechts) zweier Maschen (oben: ungedehnt, unten: gedehnt).

Man sollte ferner denken, die Dehnungsfähigkeit eines Netzes sei durch diese gegenseitige Durchsetzung der Maschen stark eingeschränkt. Das ist nun nicht der Fall. Die maximale Verlängerung einer einzelnen Masche ist größenordnungsmäßig die von $\sqrt{z}$ auf $z$. Die Fläche vor der Dehnung $\sim\sqrt{z}\cdot\sqrt{z}$ geht maximal in eine Fläche über: $z\cdot 1$. Sie wird also bei der Dehnung nicht kleiner. Es können deshalb nach wie vor dieselben Ketten durch die Masche durchtreten[66]).

Alle diese Betrachtungen gelten unter der Voraussetzung, daß die Haftstellen bei der Deformation bestehen bleiben. Sie gelten also insbesondere für Netze. Bei Filzstrukturen aber können die Verhakungsstellen mit wachsender Dehnung sich zum Teil lösen[67]). Es hängt dann die Größe $z$ in einer für den Stoff typischen Weise von $\Delta l/l$ ab. Darauf beruht weitgehend das komplizierte mechanische Verhalten vieler hochpolymerer Substanzen. Wir kommen darauf zurück.

Ein Nachgeben einzelner Verhakungen muß noch kein wahres Fließen des Stoffes zur Folge haben. Einzelne Moleküle werden unter Umständen auch bei sehr großen Deformationen die alte Verknüpfung zu ihrer Umgebung beibehalten. Bei der Entspannung kehren solche Stoffe dann meist sehr langsam in ihre alte Form zurück[68]).

Das Halten eines Verhakungspunktes hängt wesentlich mit der Möglichkeit molekularer Platzwechsel zusammen. Diese werden durch höhere Temperaturen oder durch Quellung, durch äußere Kräfte bzw. deren zeitliche Anstiegsgeschwindigkeit beeinflußt. Damit ist $z$ und schließlich der eintretende Ordnungszustand eine Funktion der Temperatur, des Quellungsgrades, der Dehnungsgeschwindigkeit, selbst bei gleichem $\Delta l/l$. Die Funktion $f$ hängt also in diesen Fällen noch in verwickelter Weise von der Vorgeschichte des Materials ab[69]).

Wir wollen nunmehr diese Betrachtungen, die den Vorgang der Entstehung von Ordnungszuständen durch mechanische Verformungen betreffen, abbrechen. Auf die genauere Fassung kommen wir im V. Kapitel zurück. Hier sollte nur gezeigt werden, daß eine rein geometrische Betrachtung der Netz- oder Filzdeformation nicht ausreicht, daß jedoch ihre Behandlung mittels irgendwelcher Ansätze für das am einzelnen monomeren Rest auftretende Drehmoment schon wieder zu speziell ist, und schließlich, daß die enge Verfilzung der Molekülfäden kein wesentliches Hindernis für Gestaltsänderungen der einzelnen Maschen oder Kettenstücke zu sein braucht.

Für die nun folgenden Betrachtungen aber nehmen wir einfach an, ein Ordnungszustand sei vorhanden und lasse sich durch eine zugehörige, irgendwie ermittelbare Raumrichtungsverteilung $f$ beschreiben. Wir wollen dann fragen, welche verschiedenen Möglichkeiten von Ordnungszuständen es überhaupt gibt, und in welcher Weise verschiedene physikalische Eigenschaften von diesen abhängen. Und wenn wir Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Verformungen rechne-

[66]) Die gegenseitige Durchdringung von Netzmaschen kann immerhin eine Herabsetzung der maximalen Dehnung, vielleicht auf die Hälfte, bedingen. Exakt kann man die Auswirkung nicht abschätzen. Sicher ist nur, daß sie zu keiner Verminderung der Dehnbarkeit um Größenordnungen und damit zur Ungültigkeit des gegebenen Bildes führt.

[67]) Auch bei Netzen können außer den Vernetzungspunkten noch derartige Haftstellen bestehen, die sich bei stärkeren Verformungen entkoppeln.

[68]) Das wird eine Rolle bei Behandlung der elastischen Hysterese spielen.

[69]) Hier haben die Betrachtungen einzusetzen, die etwa für die Entstehung von Fäden und Folien anzustellen sind. Die Prozesse verlaufen durchaus auf dieser Grundlage, bis die Micellbildung, etwa durch fortgeschrittene Entquellung, einsetzt. Vgl. F. H. Müller, Physik. Z. 42 (1941) im Erscheinen.

risch verfolgen werden, so wollen wir entweder eine Verteilungsfunktion von der Formel (1) oder (4′) zugrunde legen und an Hand von experimentellen Daten ihr Zutreffen prüfen, oder wir wollen zeigen, wie man empirisch aus den Versuchen eine Darstellung für $f$ als Funktion von $\Delta l/l$ und $z$ erschließen kann.

### c) Ordnungstypen.

Der bisher hauptsächlich erwähnte Ordnungstyp, die achsiale Ordnung, wie sie durch Dehnung einer Probe in einer Richtung entsteht, sowie der dazu komplementäre, die planare Ordnung infolge Stauchung, stellen die einfachsten Grundtypen dar. Den letzteren erhält man auch statt durch Stauchung einer Probe durch allseitig gleichmäßiges Ausziehen, wie es beispielsweise beim Aufblasen[70]) geschieht oder durch Eintrocknenlassen einer Lösung. Im letzten Falle werden die Moleküle beim Verdunsten des Lösungsmittels in die Filmebene zusammengefaltet (Fig. 18). Die

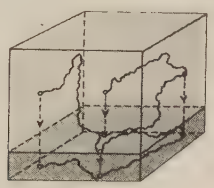


Fig. 18. Zusammenfalten von gelösten Fadenmolekülen durch die Verdunstung des Lösungsmittels (planare Ausrichtung).

Bedingung für gute Ausprägung des Ordnungszustandes ist hierbei, daß die Lösung von vornherein genügend hohe Konzentration besitzt, und daß der entstehende Film in seiner Dicke etwa mit der mittleren Moleküllänge vergleichbar wird[70a]).

Durch besondere Behandlungen können jedoch noch speziellere Raumrichtungsverteilungen entstehen. So ergibt z. B. ein Walzen die in Fig. 19a wiedergegebene ellipsoidische Funktion $f$, und wiederholtes abwechselndes Ziehen in zwei Richtungen läßt schließlich einen durch Fig. 19b dargestellten zweiachsigen Ordnungszustand entstehen.

Neben diesen einfachen Ordnungen muß man noch zusammengesetzte unterscheiden. Bei ihnen variiert die Achsenrichtung und die Stärke der

[70]) Polystyrol z. B. kann unter Umständen wie Glas geblasen werden. Allerdings verhält es sich wie ein technisch „kurzes" Glas. Sein Erweichungsbereich ist schmal, so daß es sich nicht leicht verblasen läßt.

[70a]) Auch die Trockenzeit wird in den erreichten Ordnungsgrad eingehen.

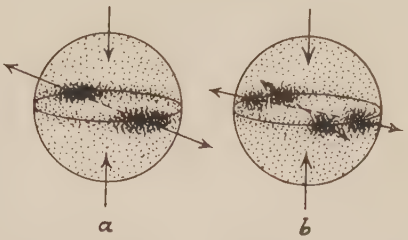



Fig. 19. Lagenkugel mit Verteilungsfunktion $f$. a) Gewalzte Folie; b) in zwei Richtungen gezogene Folie.

Orientierung im Material von Ort zu Ort. Ein typisches Beispiel dafür ist das sog. Vollstyroflex, eine Polystyrolfolie, die bei der Herstellung gleichzeitig ausgezogen und in die Breite gedehnt wird[71]). Die ihrem Zustandekommen nach später zu behandelnde Fig. 20 zeigt, wie die „Achse der

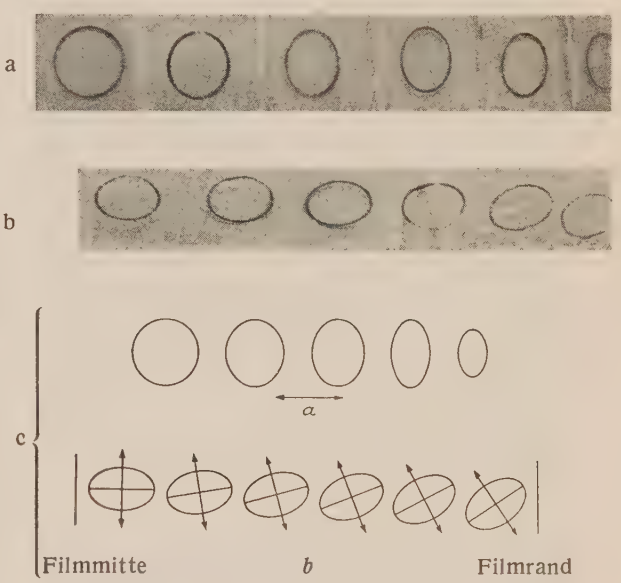


Fig. 20. Formänderung aufgezeichneter Kreise beim Schrumpfen der Folie. a) Schrumpfung in verschiedenen aufeinanderfolgenden Phasen. b) Schrumpfung einer zweiseitig gereckten Folie. c) a und b schematisch dargestellt (Richtungsvariation über die Fabrikationsbreite des Filmes). d) Schrumpfung bis zur vollständigen Desorientierung (Flächenverkleinerung!).

[71]) Hierzu Fußnote 76, S. 154.

Ordnung" von der Mitte zum Rand eines solchen Filmes variiert. Bei den meisten technischen Verformungen entstehen zusammengesetzte Ordnungen, z. B. auch beim Spritzen von Kunststoffen. Sogar verdrillte Strukturen sind möglich, sie geben beim Schrumpfen Anlaß zu Kräuselungen[72, 73]).

## III. Ordnungszustände und Eigenschaften.

Die Ordnungszustände in molekularen Filzen haben Änderungen der physikalischen Eigenschaften zur Folge, und zwar insbesondere derjenigen Eigenschaften, die wesentlich durch die Existenz der Filzstruktur bedingt sind.

### a) Mechanische Eigenschaften.

Schält man eine dünne Platte Polystyrol (0,1—0,2 mm) vom Block, so erhält man eine sehr spröde und zerbrechliche Folie, die beim Biegen wie Glas zersplittert. Wesentlich flexibler wird schon ein Film gleicher Dicke, der durch Gießen aus Lösung hergestellt ist. Dabei ist, wie sich zeigen läßt, die Ursache nicht etwa in Spuren zurückbleibenden Lösungsmittels zu suchen, das als molekulares Schmiermittel wirken könnte[74]). Besonders die Herstellung dünnster Filme nach diesem Verfahren führt zu großer Biegsamkeit. So besteht offenbar eine Beziehung zwischen Molekülläge und Filmdicke oder anders gesagt, zwischen der durch Zusammenfalten der Moleküle erreichten planaren Ausrichtung und den mechanischen Eigenschaften[75]). Noch wesentlich besser wird die Biegsamkeit und Falzbarkeit, wenn die Folien gereckt werden[76]). Die mechanische Vergütung hängt dann auch nicht mehr wie bei der gegossenen Folie von der Dicke ab, sondern nur vom Grad der Reckung. Sie ist also offensichtlich wieder nur durch die Ausrichtung der Fadenmoleküle bedingt.

Außer der Biegsamkeit, die ja physikalisch schon eine sehr komplexe Eigenschaft ist, ändert sich auch die Zerreißfestigkeit[77]). Beim gereckten Stoff wird sie anisotrop, eine Tatsache, die sich schließlich in fasrigem Bruch äußert. Fig. 21 und 22 stellen dieses Verhalten am Polystyrol und

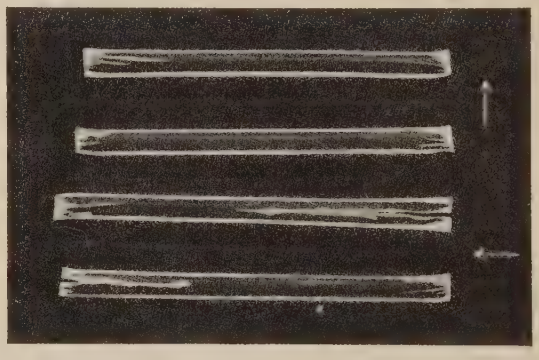
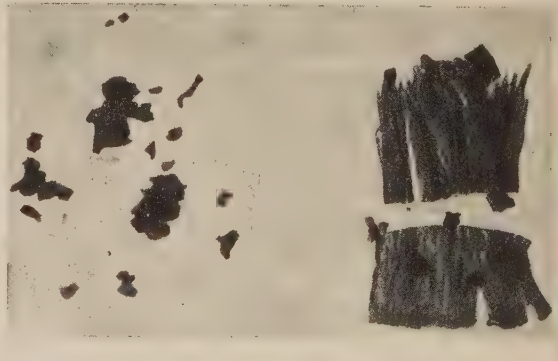


Fig. 21. Spalten von gereckten Polystyrolbändern beim Schneiden quer und längs der Reckrichtung.



a b

Fig. 22. Kautschuk; a) ungedehnt, b) gedehnt, in flüssiger Luft gefroren und zertrümmert (nach Meyer und Mark) (entnommen von K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren, organischen Naturstoffe, Leipzig 1930).

[72]) H. Erbring, Kolloid-Z. **82**, 132 (1938).

[73]) Polare Ordnungszustände in einem Materialstück (nicht für das einzelne Kettenmolekül, vergleiche II. Teil dieser Arbeit, im nächsten Heft, Kapitel V), zu deren Beschreibung auch Kugelfunktionen von ungerader Ordnung herangezogen werden müssen, sind nur möglich, wenn irgendwelche gerichtete Gruppen — z. B. elektrische Dipole — vorhanden sind. Sie können nicht durch eine Verformung entstehen, aber durch ein elektrisches oder magnetisches Feld. Ein Beispiel dafür ist der Ordnungszustand, den die Schwefelbrücken eines Kautschukvulkanisates oder die Sauerstoffdipole eines Polyvinyläthers im elektrischen Feld annehmen.

Eine eigenartige Beobachtung an Polyvinylchloridfolien [F. Heise, Z. Physik **116**, 317, insbes. 330 (1940)] schien darauf hinzuweisen, daß gegebenenfalls die Partialdipole sich bereichweise orientieren, vielleicht derart, daß einmal nur Chloratome, das andere Mal die Ketten an die Oberfläche der Folie zu liegen kommen. Durch Weiterverfolgung dieser reibungselektrischen Versuche, auch mit anderem Folienmaterial, konnte diese Deutung widerlegt werden. Nach allgemeinen Überlegungen und Abschätzungen von Kramers (Leiden) reichen die Dipolfelder der Moleküle in Flüssigkeiten grundsätzlich für das Auftreten von Erscheinungen, die so wie diese hier eine spontane Elektrisierung darstellen würden, nicht aus.

[74]) Man bezeichnet diese Wirkung technisch als Weichmachung. Ihre Anwendung ist schon lange bekannt. So wird im Celluloid der Nitrozellulosemasse zur Erzielung einer guten plastischen Verformbarkeit Kampfer beigemengt. Äußere Weichmachung nach der Begriffsbildung von K. Überreiter [Angew. Chem. **53**, 247 (1940)].

[75]) Vgl. hierzu Fig. 18.

[76]) Dies Verfahren wurde technisch besonders für Polystyrol ausgearbeitet. Man erhält auf diese

an gefrorenem Kautschuk dar. Bei einer ausgezogenen Folie von Polyvinylchlorid kann man den Unterschied der Längs- und Querfestigkeit sogar am verschiedenen Widerstand, den diese Folie einem Zerschneiden mit der Schere entgegengesetzt, deutlich fühlen.

b) Optische Anisotropie.

Besonders auffallend ist das Auftreten von optischer Anisotropie, einer an sich ebenfalls schon länger bekannten Erscheinung. Filme und Fäden, die Ordnungsstruktur besitzen, sind (linear) doppelbrechend. Die Stärke der Doppelbrechung steht außerdem in Beziehung zum chemischen Bau[78]).

Bei höheren Orientierungsgraden treten auch, doch nicht immer und oft wenig ausgeprägt, im Röntgendiagramm besondere Erscheinungen auf: Einer der amorphen Ringe zerfällt in zwei Sicheln. Experimente, z. B. von Katz, der diesen Effekt erstmalig entdeckt hat, ergaben, daß dies gerade derjenige Ring ist, der durch den Polymerisationsprozeß der Substanz im Diagramm neu erscheint. So schließt Katz, daß dieser Ring in Beziehung zu den gegenseitigen Abständen benachbarter Fadenmoleküle steht, also auch mit der Kettenausrichtung zusammenhängt. Die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen ergeben, im Gegensatz zu denen mit polarisiertem Licht, deutliche Veränderungen oft erst bei so hohen Dehnungen, daß sich meist kompliziertere Effekte, wie die teilweise Kristallisation, überlagern (Kautschuk)[79]).

c) Schrumpfung.

Sehr charakteristische Erscheinungen zeigen sich bei Untersuchungen des Verhaltens gegenüber Wärmeeinwirkung bei steigender Temperatur. Zeichnet man auf einem gereckten Film mit Tinte Kreise auf und setzt diesen dann einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes aus, so zieht sich der Film derart zusammen, daß die Kreise zu Ellipsen deformiert werden (Fig. 20a, b, c). Man kann diese Deformation auch zeitlich verfolgen. Anfänglich bleibt der Flächeninhalt der aufgezeichneten Kurve konstant, später nimmt er auf Kosten zunehmender Filmdicke ab (Fig. 20a). Die Gesamtmasse des durch den ursprünglichen Kreis umschlossenen Filmstückes behält bis auf wenige Prozent genau ihr Volumen. Die entstehende Ellipse wird um so exzentrischer, je stärker gereckt die Folie war (Fig. 20d)[80]). Ein gegossener Film zeigt bei gleicher Temperaturbehandlung eine anders verlaufende Deformation, die erkennen läßt, daß alle Richtungen innerhalb der Filmebene gleichwertig sind. Ein aufgezeichneter Kreis verringert nur seine Durchmesser und der Film wird dicker (Fig. 24). Bei derartigen Messungen wurde selbstverständlich sichergestellt, daß ein Effekt nicht etwa nur von nachträglichen Lösungsmittelverlusten vorgetäuscht war. Die erhaltenen Deformationseffekte selbst sind viel geringfügiger als im Falle der gereckten Folie, ganz entsprechend dem weniger ausgeprägten Ordnungszustand bei Ringfaserstruktur[81]) (Tabelle III).

An einer durch gleichzeitige Reckung in zwei Richtungen gewonnenen Folie (Vollstyroflex) ergaben diese Schrumpfversuche die schon auf S. 153 behandelte Variation der Reckrichtung über die Breite des Filmes, die sich in der Richtungsänderung der Lage der Ellipsenachsen äußert (Fig. 20).

Weise die sogenannten Styroflexfolien (Nordd. Kabelwerke, Nordenham). Das Verfahren DRP. 653250 wurde kürzlich von H. Horn ausführlich beschrieben [Kunststoffe **30**, 53 (1940)]. Ähnliche Ausrichtungseffekte durch Ziehen der Folien erhält man auch bei anderen Herstellungsverfahren, z. B. beim Gießverfahren durch Abziehen der Folie von der Gießunterlage. Insbesondere haben Zellulosefolien meist eine ausgeprägte Orientierung. Ebenso wirkt das Walzverfahren richtend.

[77]) Bei Kunstfasern und bei Zellophan-Folien kennt man diese Tatsache schon seit langem.

[78]) Vgl. Tabelle V, S. 162/163.

[79]) Außer den genannten Eigenschaften beobachtet man auch anisotrope Quellung. Doch spielt diese nur bei micellar gebauten Stoffen eine wesentliche Rolle, fällt also aus dem Rahmen dieser Arbeit heraus (man vergleiche jedoch dazu die neueren Ansichten von Hermans, loc. cit.). Ferner sollten auch Wärmeausdehnung, Wärmeleitung und Elastizitätsmodul, parallel und senkrecht zur Orientierungsachse, verschieden ausfallen (ein nachgewiesenes Beispiel für die erstere Anm. 160 S. 178 und Fig. 31).

[80]) Ein gereckter Faden zieht sich zusammen und wird dicker (Fig. 23). Derartige Entreckungen erfolgen auch statt durch Wärmewirkung durch Einbringen in lösende Substanzen.

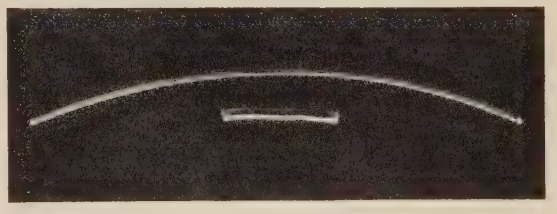


Fig. 23. Polystyrolfaden, gereckt, oben unbehandelt, unten nach $^1/_2$ stündiger Erhitzung auf 150° C.

[81]) Lösungen aus Polyisobutylen von hohem Polymerisationsgrad sollten dünne gummielastische Häute geben. Beim Aufgießen auf Glas erhält man Filme, die sich während des Loslösens von der Unterlage infolge der beim Eintrocknen entstandenen molekularen Ordnung sofort zusammenknüllen.

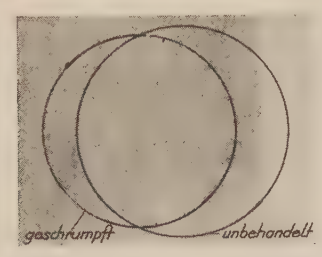



Fig. 24. Beispiel für die Schrumpfung eines gegossenen Filmes, gemessen an dem aufgezeichneten Kreis.

Tabelle III. Schrumpfung von Polystyrolfolien, die aus Lösungen gegossen wurden.

| Schrumpfzeit in Stdn | Temperatur in ° | rel. Durchmesserabnahme Proz. | rel. Gewichtsabnahme Proz. | Material Polymerisat |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 90 | 4,5 | — | 2 |
| 10 | 90 | 5,5 | — | 3 |
| 10 | 90 | 4,5 | — | 3 |
| 20 | 90 | 0,5* | — | 3 |
| 1,5 | 110 | 6,5 | 0,15 | |
| 3 | 110 | 7 | 0,2 | |
| 1,5 | 135 | 10,5 | 0,65 | gegossene I. G. Folie |
| | | 9,5 | 0,57 | |
| | | 9,0 | 0,62 | |

Die der Schrumpfung bei 135° entsprechende Dickenzunahme, erschlossen mit Hilfe der Konstanz des Volumens, beträgt 20 Proz., d. h. $\Delta l/l$ wäre 0,2. Die Verdunstung des Lösungsmittels beim Herstellungsprozeß bewirkt eine Kompression im Verhältnis 1:5 bis 10, je nach Konzentration, die demnach jedoch stark plastischen Charakter hat (sehr langsam durchgeführte Verformung!).

* Die mit einem Stern bezeichnete Probe wurde als Gegenbeispiel während des Tempervorganges auf der Glasunterlage belassen.

### d) Temperaturdehnungsdiagramme.

Spannt man einen Faden oder ein längliches Stück gereckter Folie mit der Reckrichtung parallel zur Länge so ein, daß es steigender Temperatur ausgesetzt werden kann, und verfolgt die Längenänderungen mit einem Meßmikroskop (Fig. 25), so ergeben sich Kurven von der in Fig. 26 dargestellten Art. Für Polystyrol wurden derartige Temperaturdehnungsdiagramme so gewonnen, daß der gereckte Polystyrolfaden von Wasser umspült war, dessen Temperatur pro Minute um 4 Grad Celsius anstieg. Da Polystyrol und ebenso Polyvinylchlorid praktisch in Wasser unquellbar sind, erhält man mit diesem Verfahren einen guten Wärmeaustausch und trotzdem vergleichbare, dem ungequollenen Material entsprechende Kurven. Im Falle der Polyakrylsäurederivate oder besonders der Triazetatfolien dagegen dürften durch Quellung gewisse charakteristische Punkte der Kurve gegenüber einer trocknen Messung zu etwas tieferen Temperaturen hin verschoben sein[82]).

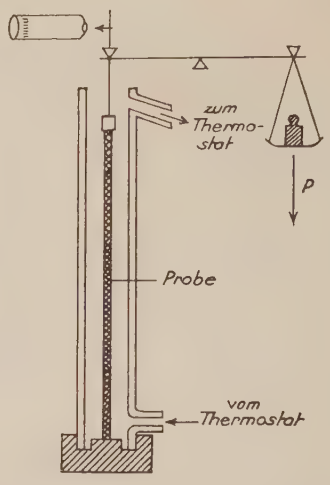



Fig. 25. Apparatur zur Aufnahme des Dehnungsspannungsdiagrammes. Die Längenänderung wird mit Hilfe eines Okularmikrometers bestimmt.

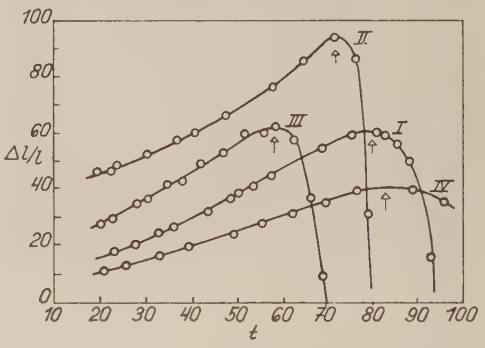



Fig. 26. Temperatur-Dehnungs-Diagramme von Polystyrol (I), Polyvinylchlorid (II), Polymethakrylsäuremethylester (III), Triazetat (IV). Abszisse; Temperatur in Grad Celsius, Ordinate: relative Verlängerung in $10^{-4}$ (100 = 1 Proz. $\Delta l/l$).

I. Polymerisat 3b. $\Delta r = -5 \cdot 10^{-3}$. Meßzug: 13 g/qmm.
II. Folie. Meßzug: 7 g/qmm.
III. Gereckt: $\Delta r = -0{,}5 \cdot 10^{-3}$. Meßzug: 10 g/qmm.
IV. Meßzug: 10 g/qmm. Folie II und IV haben durch die Fabrikation etwas Orientierung.

Aus den Diagrammen läßt sich folgendes ablesen: Zunächst verlängert sich die Probe bis zu

[82]) So wird vor allem die Erweichungstemperatur niedriger liegen; denn das Quellungsmittel setzt die Kohäsionskräfte herab und gestattet den Teilen der Kettenmoleküle größere Beweglichkeiten. Beim Triazetat mag diese Herabsetzung und damit die Erniedrigung des Umkehrpunktes in der Kurve 30° betragen.

einer gewissen Temperatur. Diese Verlängerung ist reversibel. Die berechenbare relative Längenänderung pro Grad Temperaturanstieg entspricht der Größe des für dieses Material normalen Wärmeausdehnungskoeffizienten (Tabelle IV).

Tabelle IV. Lineare Wärmeausdehnungskoeffizienten (relative Verlängerung pro Grad Temperaturanstieg).

| Substanz | gemessener Wert | Literatur-Wert |
|---|---|---|
| Polystyrol . . . . . | $80 \cdot 10^{-6}$ | $100 \cdot 10^{-6}$ |
| Polymethakrylsäure-methylester . . . . | $105 \cdot 10^{-6}$ | $82\text{-}130 \cdot 10^{-6}$ |
| Zellulosetriazetat . . . | $50 \cdot 10^{-6}$ | — |
| Polyvinylchlorid . . . | $60 \cdot 10^{-6}$ | — |
| Polyvinylchlorid, extrem vorgedehnt . . . . | $28 \cdot 10^{-6}$*) | — |

*) Wahrscheinlich anisotrope Wärmeausdehnung.

Von einer gewissen Temperatur ab wird jedoch die Verlängerung kleiner und kleiner, um schließlich in eine Schrumpfung überzugehen. Die Temperaturausdehnung zerfällt damit in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil, die sich beide trennen lassen, geht man mit der Temperatur mehrmals auf und ab (Fig. 27). Der Beginn der

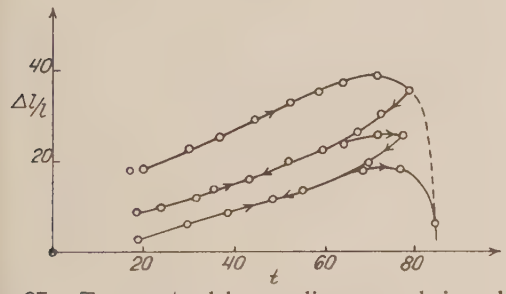



Fig. 27. Temperaturdehnungsdiagramm bei mehrmaliger Durchlaufung der Temperaturskala. (Trennung von reversiblem und irreversiblem Anteil.) Abszisse und Ordinate wie Fig. 26.

irreversiblen Schrumpfung oder auch die Lage des Umkehrpunktes steht mit der Erweichungstemperatur des Materials in engem Zusammenhang (vgl. hierzu später S. 179ff.).

Die Kurven hängen vom Material selbst (Fig. 26), seinem mittleren Polymerisationsgrad und der polymerhomologen Verteilung (Fig. 28) ab. Sie verändern ihr Aussehen mit der an der Probe während der Messung wirkenden Zugkraft (Fig. 29, 30, 31) und mit der Größe der bei der Erzeugung vorgenommenen Reckung (Fig. 31, 32) d. h. mit dem eingefroren gewesenen Ordnungszustand in charakteristischer Weise. So kann

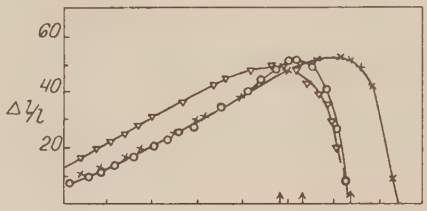



Fig. 28. Temperaturdehnungsdiagramme der Polystyrolsorten 2 und 3b.
× Polymerisat 3b. Faden: Durchmesser = 1,0 mm, äußerer Zug 13 g/qmm, $\Delta r = -5{,}0 \cdot 10^{-3}$.
○ Polymerisat 2. Faden: Durchmesser = 1,0 mm, äußerer Zug 13 g/qmm, $\Delta r = -3{,}0 \cdot 10^{-3}$.
▽ Polymerisat 2. Faden: Durchmesser = 1,4 mm, äußerer Zug 13 g/qmm, $\Delta r = -5{,}0 \cdot 10^{-3}$.
Der Unterschied in der Wärmefestigkeit beträgt also mindestens 11°, wahrscheinlich 15° C. Die Übereinstimmung der Kurven × und ○ unterhalb 70° besagt, daß bis zu dieser Temperatur die lineare Wärmeausdehnung vom Polymerisationsgrad unabhängig ist. Abszisse und Ordinate: wie Fig. 26.

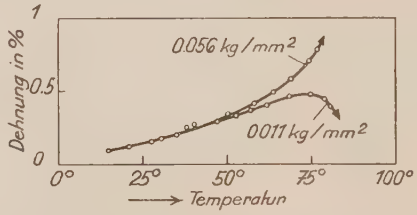



Fig. 29. Temperaturdehnungsdiagramme von Polystyrol bei verschiedenem, äußerem Zug (56 g/qmm und 11 g/qmm). Polymerisat 2, Fäden: Durchmesser = 1,4 mm, $\Delta r = -1{,}3 \cdot 10^{-3}$. Abszisse und Ordinate: wie Fig. 26.

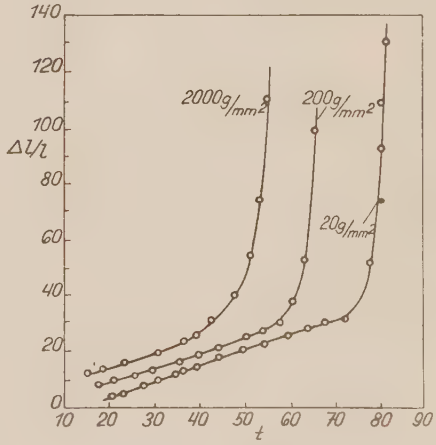



Fig. 30. Temperaturdehnungsdiagramme von Polyvinylchlorid (Folien) bei verschiedenem, äußerem Zug. Abszisse und Ordinate: wie Fig. 26.

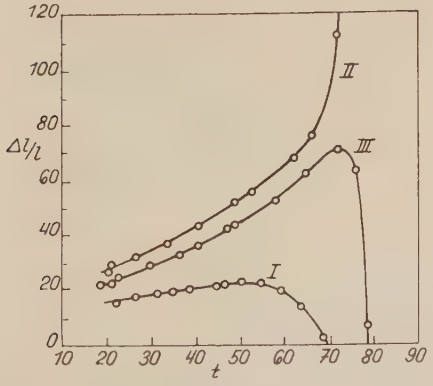



Fig. 31. Temperaturdehnungsdiagramme von Polyvinylchloridfolien, gerecktes (I) und ungerecktes, aber beim Gießprozeß schwach orientiertes Material (II und III). I. $\Delta r = +4{,}3 \cdot 10^{-3}$. Äußerer Zug 55 g/qmm, innerer Zug 700 g/qmm. II. $\Delta r = +0{,}12 \cdot 10^{-3}$. Äußerer Zug 10 g/qmm, innerer Zug 13 g/qmm. III. $\Delta r = +0{,}12 \cdot 10^{-3}$. Äußerer Zug 16 g/qmm, innerer Zug 13 g/qmm. Abszisse und Ordinate: wie Fig. 26.

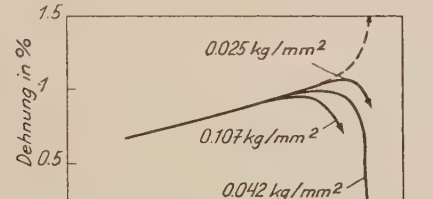



Fig. 32. Temperaturdehnungsdiagramme von Polystyrol, in Abhängigkeit von der inneren Spannung (Polymerisat II, Fäden: Durchmesser = 1,4 mm). $Zi = 0$ g/qmm, 25 g/qmm, 42 g/qmm, 107 g/qmm. ($\Delta r$ von $0 = -4 \cdot 10^{-3}$.) Äußerer Zug in allen Fällen 10 g/qmm. Abszisse und Ordinate: wie Fig. 26.

man bei gegebenem Material von bestimmter Reckung für jede Temperatur einen passenden äußeren Zug derart finden, daß keine Längenänderung stattfindet. Der auf diese Weise gemessene, von der Probe entwickelte innere Zug ist um so größer, je höher gereckt sie war. Auch besteht zwischen innerem Zug und der Lage des Erweichungspunktes eine Beziehung. Auf die quantitativen Verhältnisse kommen wir später zurück.

Die bei hochelastischen Substanzen mit konstanter Meßspannung oft beobachtbaren negativen Ausdehnungskoeffizienten[83]) konnten mit diesem Verfahren an Polystyrol nicht festgestellt werden. Dies gelang wohl hauptsächlich deshalb nicht, weil sich dem hochelastischen Verhalten teilweise plastische Vorgänge überlagern.

Es zeigt sich hier also ein sehr mannigfaltiges und für den ersten Augenblick anscheinend unübersichtliches Verhalten[84]) der hochpolymeren Materie. Handelt es sich doch bei diesen Versuchen um das Übergangsgebiet vom festen, rein elastischen, zum teilweise plastischen bzw. hochelastischen Verhalten eines Materials, um Vorgänge im sog. Erweichungsintervall. Die spätere erfolgende nähere Besprechung aller dieser Erscheinungen wird zeigen, wie gerade auch ihre Weiterverfolgung neue Einblicke in den molekularen Mechanismus bei Deformationen geben kann. Zunächst aber soll dargelegt werden, wie sich irgendeine Änderung einer physikalischen Eigenschaft in Anhängigkeit vom Ordnungszustand mit Hilfe der Richtungsverteilungsfunktion $f$ quantitativ fassen läßt.

## IV. Theoretische Formulierung einzelner Eigenschaften als Funktion der Ordnung mit Hilfe der Verteilungsfunktion $f$.

Im zweiten Abschnitt wurde der Ordnungszustand durch die Richtungsverteilung der monomeren Reste definiert. Die monomeren Reste stellen damit die Grundbausteine dar, aus denen sich die molekularen Filze oder Netze zusammensetzen. Schreiben wir diesen Grundbausteinen neben einer Richtung noch weitere Eigenschaften zu, so lassen sich für die verschiedensten Erscheinungen quantitative Zusammenhänge zwischen molekularen Größen und dem makroskopischen Verhalten aufstellen. Dies sei als erstes für die optische Anisotropie näher ausgeführt.

### a) Die Doppelbrechung.

Wir ordnen jedem monomeren Rest außer der Richtung einen Tensor der optischen Polarisierbarkeit zu, der etwa dem des monomeren Moleküls entspricht. Genau gleich sind beide Anisotropien nicht — selbst wenn man die im flüssigen Monomeren gemessene optische Anisotropie, die also schon durch die Wechselwirkung infolge der dichten räumlichen Packung gegenüber der des einzelnen freien Moleküls geändert ist, zugrunde legt — da die chemische Verkoppelung der Reste zur Kette eine weitere Änderung mit sich bringt. Immerhin können diese Änderungen — etwa mittels der Silberstein'schen Formel[85]) —

[83]) E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **89**, 243 (1939).

[84]) Man vergleiche hierzu die ausführlichen Versuche von G. van Iterson jr. und K. E. C. Buyn, Kolloid-Z. **85**, 60 (1938).

[85]) L. Silberstein, Philos. Mag. **33**, 92, 215, 521 (1927).

einigermaßen abgeschätzt und berücksichtigt werden.

Dieser Tensor sei also charakterisiert durch die Hauptpolarisierbarkeiten $\alpha_{11}$, $\alpha_{22}$, $\alpha_{33}$ (dargestellt für Polystyrol in Fig. 33)[86]). Ist ferner

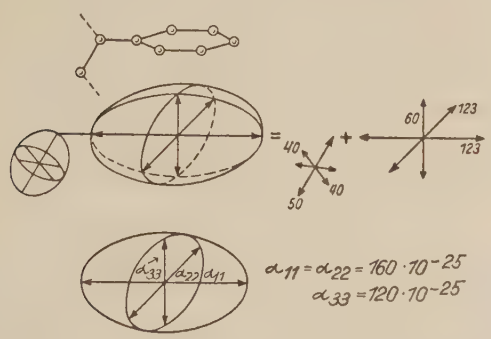



Fig. 33. Zur Abschätzung des Polarisierbarkeitstensors: Beispiel Polystyrol (ohne Berücksichtigung der Kettenwirkung).

der Ordnungszustand, d. h. die Raumrichtungsverteilung $f$ gegeben, so läßt sich die Doppelbrechung des Materials berechnen. Die Rechnung verläuft ähnlich wie die von der Theorie des Kerr-Effektes her bekannte[87]).

Jeder Rest, der in bezug auf die ausgezeichnete Achse der Verteilungsfunktion $f$ — es ist dies die Achse parallel zum Zug oder Druck — eine mittels der Euler'schen Winkel $\varphi$, $\vartheta$, $\psi$ in bekannter Weise definierte Richtung hat (Fig. 34),

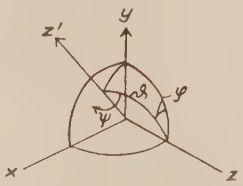



Fig. 34. Euler'sche Winkel: Lage des ortsfesten $xyz$-Systems zum molekülfesten $x'$ $y'$ $z'$-System.

erhält in einem Feld $\mathfrak{F}$ parallel zur Achse ein elektrisches Moment

$$m_{\parallel} = (a_{13}^2 a_{11} + a_{23}^2 a_{22} + a_{33}^2 a_{33})\,\mathfrak{F} \qquad (7a)$$

in einem Feld senkrecht zur Achse dagegen das Moment

$$m_{\perp} = (a_{11}^2 a_{11} + a_{21}^2 a_{23} + a_{31}^2 a_{33})\,\mathfrak{F}. \qquad (7b)$$

Die $a_{ik}$ sind durch die $\varphi$, $\vartheta$, $\psi$[88]) nach dem Schema

| $a_{ik}$ | $k\rightarrow$ $x$ | $y$ | $z$ |
|---|---|---|---|
| $i\downarrow$ $x'$ | $\cos\vartheta\cos\varphi\cos\psi$ $-\sin\varphi\sin\psi$ | $\cos\vartheta\sin\varphi\cos\psi$ $+\cos\varphi\sin\psi$ | $-\sin\vartheta\cos\psi$ |
| $y'$ | $-\cos\vartheta\cos\varphi\sin\psi$ $-\sin\varphi\cos\psi$ | $-\cos\vartheta\sin\varphi\sin\psi$ $+\cos\varphi\cos\psi$ | $\sin\vartheta\sin\psi$ |
| $z'$ | $\sin\vartheta\cos\varphi$ | $\sin\vartheta\sin\varphi$ | $\cos\vartheta$ |

(8)

auszudrücken. Bei bekannter Verteilungsfunktion $f$ folgt durch Mittelwertbildung für die parallele Richtung ein mittleres Moment

$$\overline{m}_{\parallel} = \overline{\gamma}_{\parallel}\,\mathfrak{F} = \frac{\int f m_{\parallel}\, d\Omega\, d\psi}{\int f\, d\Omega\, d\psi} \text{ mit } d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \qquad (9)$$

für die senkrechte Richtung

$$\overline{m}_{\perp} = \overline{\gamma}_{\perp}\,\mathfrak{F} = \frac{\int f m_{\perp}\, d\Omega\, d\psi}{\int f\, d\Omega\, d\psi} \qquad (10)$$

$\overline{\gamma}_{\parallel}$ und $\overline{\gamma}_{\perp}$ sind die mittleren Polarisierbarkeiten[89]).

Die Formeln (9) und (10) sind integrierbar, falls $f$ als Funktion von $\varphi$, $\vartheta$ und $\psi$ bekannt ist. Setzt man z. B. die im zweiten Abschnitt entwickelte Formel

$$f = f_0(1 + AP_2 + \ldots) = f_0\left[1 + \frac{1}{2}A(3\cos^2\vartheta - 1) + \ldots\right] \qquad (1)$$

ein — $A$ war von der Form $\alpha_1 \Delta l/l + a_2(\Delta l/l)^2 + \cdots$, $\alpha_1$ und $\alpha_2$ ($a_2 \ll a_1$) sind dabei noch Funktionen der mittleren Gliederzahl $z$ der beweglichen Kettenteile — so läßt sich damit für $\overline{\gamma}_{\parallel}$ der Wert

$$\overline{\gamma}_{\parallel} = \left(1 - \frac{A}{2}\right)\frac{a_{11}+a_{22}+a_{33}}{3} + \frac{A}{5}(a_{11}+a_{22}+2a_{33}), \qquad (11)$$

für $\overline{\gamma}_{\perp}$ der Wert

$$\overline{\gamma}_{\perp} = \left(1 - \frac{A}{2}\right)\frac{a_{11}+a_{22}+a_{33}}{3} + \frac{A}{10}(a_{11}+a_{22}+3a_{33}) \qquad (12)$$

errechnen.

Unter Berücksichtigung der Beziehungen für die Refraktionen

[86]) Zahlen zu Fig. 33 entnommen aus H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934), Tab. LIX.

[87]) P. Debye und H. Sack, Handb. d. Radiologie VI/2, 2. Aufl., S. 179ff. (Leipzig 1934).

[88]) Die Winkel $\varphi$, $\vartheta$, $\psi$ sind aus der Fig. 34 zu ersehen. Ihre Bedeutung ist ausführlicher von P. Debye und H. Sack, Handb. d. Radiologie VI/2, 2. Aufl. (Leipzig 1934), S. 16, beschrieben.

[89]) Die Integrationsgrenzen in (9) und (10) sind

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} d\vartheta.$$

$$R_{\parallel} = \frac{r_{\parallel}^2 - 1}{r_{\parallel}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \bar{\gamma}_{\parallel} \cdot n$$

und

$$R_{\perp} = \frac{r_{\perp}^2 - 1}{r_{\perp}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \bar{\gamma}_{\perp} n \qquad (13)$$

— $n$ ist die Zahl der in ccm vorhandenen monomeren Reste, $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ sind die Brechungsindizes des parallel und senkrecht zur ausgezeichneten Achse (Reckungsachse) schwingenden Lichtes — ergibt sich schließlich durch eine einfache Umrechnung für die Doppelbrechung $\Delta r$

$$\Delta r = r_{\parallel} - r_{\perp} = \frac{(r_0^2+2)^2}{6 r_0} = \frac{4\pi}{3} n \cdot (\bar{\gamma}_{\parallel} - \bar{\gamma}_{\perp}) =$$
$$= -\pi \frac{(r_0^2+2)^2}{r_0} \cdot \frac{16}{45} \cdot A \cdot n \cdot \left(\frac{a_{11}+a_{22}}{2} - a_{33}\right) =$$
$$= \underbrace{-\pi \frac{(r_0^2+2)^2}{r_0} \cdot \frac{16}{45} a \cdot \Delta l/l} \cdot \underbrace{n \left(\frac{a_{11}+a_{22}}{2} - a_{33}\right)}, \qquad (14)^{89a)}$$

$r_0$ ist dabei der mittlere Brechungsindex, der mit ausreichender Genauigkeit gleich $\frac{1}{2}(r_{\parallel} + r_{\perp})$ gesetzt werden darf.

Formel (14) stellt einen Zusammenhang zwischen den Meßgrößen $r_0$, $\Delta r$, $\Delta l/l$ und den aus der Kenntnis vom Molekülbau erschließbaren Werten $\alpha_{ii}$ und $n$ dar. Nach Formel (1) oder (4') bzw. nach den im V. Kapitel gebrachten Überlegungen muß $A$ in erster Näherung gleich $\text{const}/\sqrt{Z} \cdot \Delta l/l$ gesetzt werden. Die Konstante hat den Wert $3/c$ mit $c = \sqrt{3/2}$, falls man die Verflechtung der Maschen berücksichtigt (S. 152). Das Einsetzen von Zahlen führt zu Werten von $\Delta r$, die zwar ungefähr den gemessenen entsprechen, jedoch im allgemeinen etwas hoch liegen. Die genaue quantitative Zusammenstellung und die Erklärung dieser Abweichung soll später erfolgen (Tabelle VIII, S. 176ff.)[90]).

Formel (14) zeigt, daß die erreichte Doppelbrechung wesentlich von zwei verschiedenen Parametern abhängt, erstens von der relativen Verlängerung und zweitens von molekularen Daten, die mit dem chemischen Aufbau der Stoffe variieren, nämlich vom Polarisierbarkeitstensor des monomeren Restes.

Die Abhängigkeit von $\Delta l/l$ erweist sich als weitgehend linear, wie aus Messungen hervorgeht, die von Farwell[91]) mit Vinyliteharz (einer dem Polyvinylchlorid ähnlichen Substanz) durchgeführt wurden (Fig. 36). Im Koeffizienten $A$ in Formel (14) muß also der Wert $a_2$ tatsächlich gegen $a_1$ vernachlässigt werden, wie es Formel (4') entspricht. Bei weiteren Versuchen mit Polystyrol zeigt sich ebenfalls Linearität (Fig. 37), doch spielt die Temperatur, bei der die Reckung erfolgt, eine wesentliche Rolle. Sie bestimmt die Steilheit des Anstiegs von $\Delta r$ mit $\Delta l/l$, d. h. die Größe von $a$[92]).

Offensichtlich ist dies so zu deuten, daß sich bei höheren Temperaturen infolge der größeren Wärmebewegung der Verhakungsgrad $z$ entsprechend stark ändert. Die Verhakung wird geringer, die Zahlen $z$, die die mittleren Anzahlen der mononeren Reste zwischen zwei Verhakungsstellen bezeichnen, steigen mit wachsender Temperatur, $a$ also sinkt proportional $1/\sqrt{z}$. Wir kommen bei der Behandlung des plastisch-elastischen Verhaltens ausführlicher darauf zurück (vgl. hierzu Tabelle IX, S. 176)[93]).

---

[89a]) $a_1 = a$, $a_2 = 0$ gesetzt!

[90]) Um dem immerhin möglichen Einwand, daß eine Reckung vielleicht nur eine Oberflächenschicht verändern könne, zu begegnen, wurden gedehnte Polystyrolfäden sukzessive abgeschliffen und der optische Gangunterschied vermessen. Er erweist sich, soweit er einwandfrei verfolgt werden konnte — bei geringeren Fadenstärken wurden die abgeschliffenen Proben optisch zu schlecht —, weitgehend als lineare Funktion des Fadendurchmessers (Fig. 35). Die geringen Abweichungen in der Außenhaut lassen sich leicht durch die Abkühlungsverhältnisse in Verbindung mit der bei der Herstellung in den inneren Teilen des Fadens noch eine Zeitlang möglichen Relaxation der Orientierung erklären. (Man vergleiche hierzu die in Kapitel VI diskutierten Zeiteffekte.)

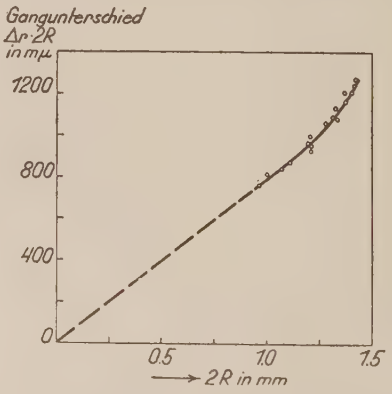



Fig. 35. Gangunterschied $\Delta r \cdot 2R$ der beiden polarisierten Strahlen nach Durchgang durch einen Polystyrolfaden (in mμ), vermessen bei sukzessivem Abschleifen des Fadens, als Funktion des abnehmenden Durchmessers ($2R$).

[91]) H. W. Farwell, J. Appl. Phys. **10**, 109 (1939).

[92]) Aus Fig. 17 folgt zahlenmäßig $z = 10$—$16$ für $t = 100°$ C, $z = 250$—$700$ für $t = 150°$ C (Tabelle IX).

[93]) Für Kautschuk findet W. Wittstadt [Kautschuk **15**, 11 (1939)] für Dehnungen bis zu etwa 200 Proz. ebenfalls Linearität für die Doppelbrechung

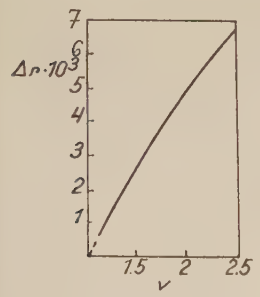



Fig. 36. Doppelbrechung ($\Delta r \cdot 10^3$) von Vinyliteharz als Funktion des Dehnungsgrades ($v = 1 + \Delta l/l$). Nach Farwell.

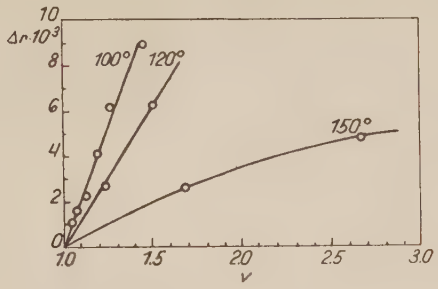



Fig. 37

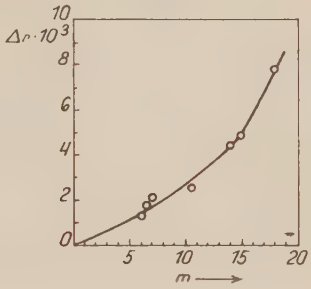



Fig. 37a

Fig. 37. Doppelbrechung ($\Delta r \cdot 10^3$) von Polystyrol (Polymerisat 2) als Funktion des Dehnungsgrades $v$. Parameter: Temperatur, bei der die Reckung stattfand.

Fig. 37a. Doppelbrechung ($\Delta r \cdot 10^3$) als Funktion der reziproken Reckung (Vollschrumpfung auf $1/m$-tel.). $m$ entspricht also dem Dehnungsgrad $v$. (Die Krümmung bei größeren Reckgraden kann als Wechselwirkung der gerichteten Molekülketten in dem auf S. 163 besprochenen Sinne zu deuten sein. Die Schrumpfung ist jedoch kein streng reversibler Prozeß zur Reckung. Teil II, Kap. VIe.)

Die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der chemischen Struktur ist in Tabelle V qualitativ dargestellt. Eine strenge Prüfung der Formel (14) wird erst möglich sein, wenn die Fragen der Verhakung und ihrer Temperatur- und Substanzabhängigkeit an Hand weiterer Messungen an möglichst vielen Substanzen geklärt sind. Im jetzigen Stadium kann man nicht sicher entscheiden, ob für gleiches $\Delta l/l$ die gleiche Raumrichtungsverteilung vorliegt oder nicht. Trotzdem zeigt Tabelle V, daß die Formel zur richtigen relativen Größenordnung der $\Delta r$-Werte führt und vor allem das Vorzeichen der beobachteten Doppelbrechung in allen Fällen richtig wiedergibt. Wenn Polystyrol einen negativen Doppelbrechungswert zeigt, so liegt dies daran, daß der monomere Rest seine größte Polarisierbarkeit senkrecht zur Kette hat, also bei einer Reckung senkrecht zur Reckrichtung gestellt wird. Es ist dies ein Analogon zu den Substanzen mit negativem Kerr-Effekt. Entgegen einer von R. Houwink[94]) früher geäußerten Meinung stellt es also keinen Widerspruch dar, wenn die am monomeren Styrol beobachtete Strömungsdoppelbrechung positiv ausfällt, da sich das monomere Molekül — anders als das polymere — mit seinem Benzolkern im Mittel parallel zu der durch die Strömung verursachten Spannung einstellen wird[95]) [95a]).

(Fig. 38). Bei höheren Dehnungen treten Kristallisationseffekte in Erscheinung. Die erreichten Doppelbrechungen sind innerhalb eines gewissen Bereiches, zwischen 20 und 60° C z. B. temperaturunabhängig.

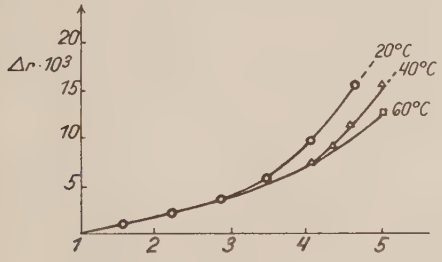



Fig. 38. Doppelbrechung ($\Delta r \cdot 10^3$) von Kautschuk als Funktion des Dehnungsgrades $v$. Parameter: Temperatur. Nach Wittstadt.

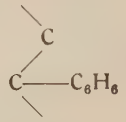
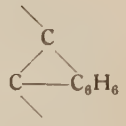
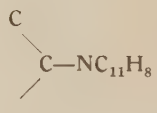
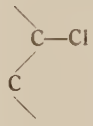
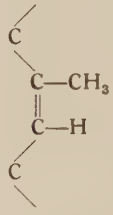
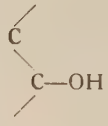
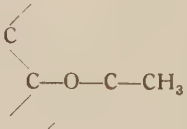
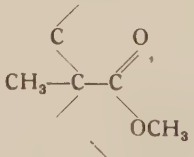
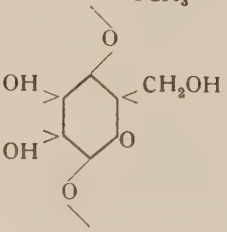
Dies Ergebnis ist mit den hier gebrachten Überlegungen in Einklang, solange keinerlei plastisches Fließen auftreten kann. Der Unterschied von Polystyrol und Kautschuk entspricht also tatsächlich dem von Filz und Netz (temperaturabhängig bzw. -unabhängig). Man vergleiche hierzu auch W. C. Geel und J. G. Eymers, Z. physik. Chem. Abt. B, **3**, 240 (1929). Die Kurve dieser beiden Autoren hat einen komplizierteren Verlauf.

[94]) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934).

[95]) Diese Deutung des negativen Wertes von Polystyrol findet sich übrigens auch bei J. H. de Boer (Trans. Faraday Soc. **32**, 35, 1936) angedeutet, ohne daß dort ein Zusammenhang mit dem Ordnungszustand aufgestellt wird. Der negative Wert dient als zusätzlicher Beweis für die aus anderen Rechnungen abgeleitete wahrscheinlichste Stellung der Benzolringe senkrecht zur Kette (vgl. Fig. 39). Die im gleichen Heft von R. Signer (S. 296) mitgeteilten Ergebnisse über die Strömungsdoppelbrechung von gelöstem Polystyrol lassen sich dagegen ohne weiteres auch auf der Grundlage der hier gegebenen Überlegungen statt in der Art, wie es Signer getan hat, durch mehr oder weniger starre Stäbchenmoleküle deuten. Diese Erklärung steht im Zusammenhang mit der später entwickelten Gleichung für die hochelastische Deformation der Knäuelmoleküle. Man vergleiche hierzu W. Haller, Kolloid-Z. **61**, 26 (1932). Eine genaue Diskussion der Signer'schen Beobachtungen soll später an anderer Stelle erfolgen (S. 177, Fußnote 156).

95a) Genaue Theorie der Strömungsdoppelbrechung vgl. A. Peterlin, H. A. Stuart, Z. Phys. **112**, 1 (1939).

Tabelle V. Chemische Konstitution und Charakter der Doppelbrechung.
a) Kunststoffe.

| Name | Substanz: Form des monomeren Restes* | Doppelbrechung Stärke | Doppelbrechung Vorzeichen |
|---|---|---|---|
| Polystyrol |  | stark | — |
| Polyinden |  | stark | — |
| Polyvinylcarbazol |  | stark | — |
| Polyvinylchlorid |  | mittel | + |
| Polyisopren (Kautschuk) |  | stark | + |
| Polyvinylalkohol |  | — | + |
| Polyvinylacetat |  | — | — |
| Polymethakrylsäuremethylester |  | gering | — |
| Zellulose |  | stark | + |

* Anmerkung: H-Atome sind weggelassen.

Tabelle V. b) Natur- und Kunstfasern.

| Material | Doppelbrechung $\Delta r \cdot 10^3$ | Bemerkungen |
|---|---|---|
| Naturseide | +57 | |
| Flachs | +67 | |
| Baumwolle | +47 | |
| Kupferseide | +22 | |
| Viskoseseide | +25 | |
| Nitroseide | +34 | |
| Azetatseide | —5 | lange Seitenketten! |

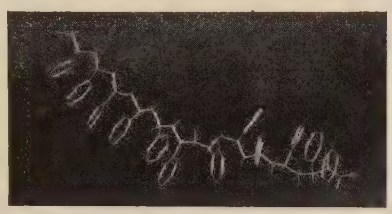


Fig. 39. Drahtmodell eines Ausschnittes einer Polystyrolkette zur Veranschaulichung der aus den verschiedensten Überlegungen gefolgerten wahrscheinlichsten Stellung der Benzolringe zur Kette.

Bei allen Rechnungen, bei denen ein äußeres elektrisches Feld im Inneren einer Substanz auf ein Molekül einwirkt, spielt der Zusammenhang zwischen dem Wert des äußeren Feldes $\mathfrak{E}$ und der tatsächlich am Ort des Moleküls herrschenden, durch die Umgebung modifizierten inneren Feldstärke $\mathfrak{F}$ eine wichtige Rolle. Im allgemeinen setzt man beide Werte proportional zueinander:

$$\mathfrak{F} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathfrak{E}, \qquad (15)$$

($\varepsilon$ = Dielektrizitätskonstante), eine Formulierung, die sich ergibt, wenn man bei der theoretischen Ableitung die Wirkung der unmittelbar benachbarten Moleküle vernachlässigt[96]). Man kann im allgemeinen nicht besser rechnen, doch hat man gute Gründe anzunehmen, daß zu $\mathfrak{F}$ eigentlich noch ein komplizierter richtungsabhängiger Wechselwirkungsanteil hinzukommt (anisotropes inneres Feld). Dieses innere Nahefeld spielt in der Theorie der Flüssigkeiten für die Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften, des Kerr-Effektes, der Depolarisation der Streustrahlung eine wesentliche Rolle, und seine Ermittelung ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten[97]).

Über diesen Anteil bekäme man neue experimentelle Aussagen, könnte man den Ordnungszustand als Funktion der Reckung $\Delta l/l$ und der anderen Parameter auf irgendeine unabhängige Weise entweder exakt berechnen oder irgendwie experimentell ermitteln, z. B. röntgenographisch. Die Differenz der mit diesem $f$ berechneten Doppelbrechung und der gemessenen ergäbe dann eine neue Aussage über das innere Feld und seine Anisotropie, insbesondere über deren Abhängigkeit von der erreichten Ordnung. Leider reichen hierzu die vorliegenden Versuche in ihrer Genauigkeit noch nicht aus.

Die gegebene Darstellung des Zusammenhanges zwischen Doppelbrechung, relativer Verlängerung und Anisotropietensor hat nur so lange Anspruch auf Gültigkeit, als keine kristallisierten Bereiche bzw. Micellen bei der Reckung entstehen oder vorher schon vorhanden sind. Die Betrachtungen in vorliegender Form treffen also für vollkommen amorphe Hochpolymere wie Polystyrol zu, nicht aber für gefrorenen oder gereckten Kautschuk vom Einsetzen der Kristallisation ab und ebensowenig für micellare Gele[98]), wie sie bei Zellulosederivaten angenommen werden müssen[99]).

Kratky und andere haben den Fall des micellaren Körpers eingehend auf der Basis der Wiener'schen Formdoppelbrechung diskutiert. Die Anwendung dieser Theorie setzt voraus, daß man entweder die mittlere Orientierung oder den Formfaktor der eingebetteten Teilchen, hier der Micellen oder kristallisierten Bereiche, kennt, wenn man den Anteil der Doppelbrechung ausrechnen will. Aus einer Imbibitionskurve läßt sich ferner erschließen, ob und von welcher Größe eine etwa vorhandene Eigendoppelbrechung der Kristallite ist; denn bei gleichem, mittlerem Brechungsexponent der Teilchen und ihrer Umgebung verschwindet die Formdoppelbrechung. Voraussetzung für alle diese Betrachtungen aber ist, daß das Zwischenmedium, insbesondere auch im gereckten Zustand, keine Eigendoppelbrechung zeigt. Diese Voraussetzung dürfte nach neueren Untersuchungen wohl kaum erfüllt sein, so daß zu einer endgültigen Bestimmung der Eigendoppelbrechung der Micellen die vorangehende der amorphen Deformationsdoppelbrechung der Zwischengebiete notwendig ist[100]). Die Analyse der

[96]) P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929), 5

[97]) Literatur hierzu z. B. in H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934) oder F. H. Müller, Erg. exakt. Naturwiss. **17**, 186ff. (1938), ferner A. Peterlin und H. A. Stuart, Z. Phys. **113**, 663 (1939).

[98]) Auch die von K. Frölich [Z. techn. Phys. **20**, 329 (1939)] verwendeten Gelatinegele sind nach den bisherigen Erfahrungen hierzu zu rechnen.

[99]) Auch das hier teilweise bei Versuchen herangezogene Zellulosetriazetat (Fig. 26) mag noch mizellar gebaut sein, obwohl die zur Mizellbildung führenden Kräfte durch die Azetylierung sicher geschwächt sind. Es sei hier betont, daß — soweit aus solchen Messungen Folgerungen gezogen wurden — diese durch eine derartige teils mizellare Struktur nicht beeinflußt werden.

[100]) O. Kratky, loc. cit.

Doppelbrechung als Funktion der relativen Dehnung wird also bei Anwesenheit von Micellen ungleich komplizierter. Immerhin zeigen die Arbeiten von Kratky und anderen, daß man auch ohne die ins einzelne gehende Berücksichtigung dieser Komplikationen den Tatsachen weitgehend gerecht werden kann. Weitere Einblicke in die Verhältnisse sind von Versuchen zu erhoffen, bei denen eine zeitlich verfolgbare Zunahme der Kristallisation nach plötzlicher definierter Reckung sowohl optisch als röntgenographisch vermessen wird; denn aus diesen Experimenten, die zuerst Wittstadt an Kautschuk ausgeführt hat, kann man auf die Differenz der Doppelbrechung von amorph gerichteter und kristallisierter Materie schließen[101, 102]).

b) Die Zerreißfestigkeit.

Eine andere Eigenschaft, die sich mit Hilfe der Verteilungsfunktion $f$ beschreiben lassen sollte, ist die Änderung der Zerreißfestigkeit parallel und senkrecht zur Reckungsrichtung (Verfestigung), mit der eine Änderung der Biegsamkeit, bzw. Falzbarkeit gekoppelt ist.

Beim Zerreißen eines molekularen Filzes müssen erstens die Fadenmoleküle zerrissen werden, die die Trennungsebene durchsetzen. Zweitens sind noch sekundäre Bindungen zwischen den Ketten zu lösen. Die Hauptarbeit wird jedoch für die Trennung der Fäden zu leisten sein, da dieses eine Lösung von primären Bindungen bedeutet. Der Arbeitsaufwand für die Lösung der sekundären Bindungen ist damit verglichen als gering zu erachten. Ein grobes Maß für die erstere stellt die Reaktionswärme, für die letztere die Verdampfungswärme dar. Für Styrol z. B. sind die entsprechenden Zahlen $\sim 71$ kg cal/mol und $\sim 8{,}6$ kg cal/mol.

In einem orientierten Filz wird die Anzahl der Fäden, die zerrissen werden müssen, davon abhängen, wie die Vorzugsrichtung und die Reißfläche zueinander orientiert sind (Fig. 40). Bei

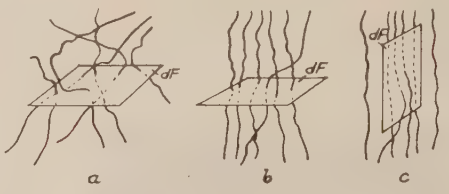



Fig. 40. Veranschaulichung der zu zerreißenden Primärbindungen für ungeordnete (a) und geordnete Fadenmoleküle (b und c), für die letzteren in Abhängigkeit von der Lage der Reißebene zur Ausrichtung.

bekannter Verteilungsfunktion $f$ sind wiederum die Unterschiede berechenbar. Die Anzahl der zu trennenden sekundären Bindungen wird natürlich auch schwanken, und zwar in entgegengesetzter Weise. Diesen zweiten Effekt wollen wir jedoch vernachlässigen. Wir können dies tun, da die experimentellen Daten ohnehin infolge der starken Abhängigkeit von zufällig vorhandenen „Fehlbaustellen" sehr streuen.

Wir betrachten eine Schicht von der ungefähren Dicke zweier monomerer Moleküle (a) und von einem qcm Fläche parallel zur Reißebene (Fig. 41 a).

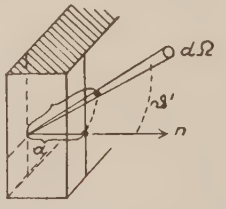



Fig. 41 a. Zur Definition der Lage der Reißschicht, der Dicke a zum Raumwinkelelement.

Die Richtungsverteilung der darin enthaltenen Reste ist durch die Funktion $f$ gegeben, wobei diese sich nicht von der für einen ccm gewonnenen Funktion unterscheidet. In das Raumrichtungselement $d\Omega$ ragen dann $f d\Omega$ monomere Reste. Bildet $d\Omega$ mit der Normalen zur zu betrachtenden Reißfläche einen Winkel $\vartheta'$, so ist die Gesamtlänge aller Reste im Raumwinkel $d\Omega$ $l f d\Omega$. Da $b = \frac{a}{\cos \vartheta'}$ die für eine einfache Durchsetzung der Reißschicht erforderliche Länge ist, durchsetzen $(l/a) \cdot \cos \vartheta' \cdot f d\Omega$ Fäden in der Richtung $d\Omega$

[101]) Beispielsweise besteht nach Hermans [P. H. Hermans und P. Platzek, Z. physik. Chem., Abt. A. **185**, 260 (1939)] eine Abhängigkeit der Eigendoppelbrechung von der Reckung. Das könnte mit wachsender Ausrichtung der amorphen Anteile zusammenhängen, doch ist auch zu erwarten, daß mit steigender relativer Dehnung der micellare Anteil zunimmt. Letzteres wurde für den Fall des Kautschuks von W. Wittstadt, loc. cit., nachgewiesen.

[102]) Es sei hier noch kurz erwähnt, daß die Doppelbrechung, die für den festen Zustand unterhalb des Erweichungspunktes als Folge einer äußeren mechanischen Spannung auftritt (wahre Spannungsdoppelbrechung) mit den hier besprochenen Orientierungseffekten nichts zu tun hat. Sie muß vielmehr durch eine gegenseitige Beeinflussung der Polarisierbarkeiten etwa im Sinne Silberstein's durch die Abstandsänderungen der Molekülteile bei Druck oder Zug am festen Körper gedeutet werden. Das zeigt sich besonders eindringlich auch dadurch, daß sie verhältnismäßig geringfügig ist und z. B. für Polystyrol positiv ausfällt. Der sie charakterisierende spannungsoptische Koeffizient beträgt für Polystyrol $+6{,}5$ Brewster (ein Zug von 1 kg pro qmm ergibt $\Delta r = +0{,}05 \cdot 10^{-3}$).

die Reißschicht. Die Gesamtzahl der die Reißschicht durchsetzenden Fäden wird also

$$N = \int_{\text{Halbkugel}} \frac{l}{a} \cdot \cos\vartheta' \, f \, d\Omega. \qquad (16)$$

Sie ist verschieden je nach Lage der Reißfläche zur ausgezeichneten Achse der Lagenkugel. Bezeichnet $\Theta$ den Winkel zwischen dieser letzteren und der Normalen zur Reißschicht (Fig. 41b), so

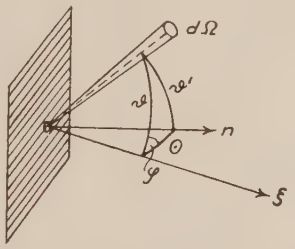



Fig. 41b. Lage von Reißflächennormale (n), Achse der Ordnung ($\xi$) und Raumwinkelelement.

gilt — der Nullpunkt des Winkels $\varphi$ kann o. E. d. A. in die Ebene des Winkels $\Theta$ gelegt werden — nach dem cos-Satz im sphärischen Dreieck

$$\cos\vartheta' = \cos\vartheta \cdot \cos\Theta + \sin\vartheta \sin\Theta \cos\varphi.$$

Damit kann $\vartheta'$ eliminiert und das Integral (16) ausgewertet werden. Für die drei Fälle der vollen Desorientierung, der Reißebene senkrecht und der Reißebene parallel zur Achse der Ausrichtung ergeben sich die Werte

$$\begin{aligned} N_0 &= \pi f_0 \cdot l/a \quad \text{(unorientiert)} \\ N_\perp &= \pi f_0 \, l/a \left(1 + \frac{A}{4}\right) \quad (\Theta = 0) \\ N_\parallel &= \pi f_0 \, l/a \left(1 - \frac{A}{8}\right) \left(\Theta = \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \qquad (17)^{103}$$

Nicht die Werte $N$ als solche, sondern ihre Verhältnisse (z. B. $N_\parallel \cdot N_\perp$) entsprechen den Verhältnissen der Quer- und Längsfestigkeit. Eine Berücksichtigung der sekundären Bindungen wird die Differenzen verkleinern. Von einer Abschätzung sei jedoch abgesehen, da die experimentellen Daten sehr streuen. Tabelle VI gibt einen Einblick, wie weit die beobachteten Verfestigungen den berechneten entsprechen[104]).

[103]) Die auszuwertenden Integrale haben die Form:

für $(\Theta = 0)$: $N_\perp = l/a \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} f \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$

für $\left(\Theta = \frac{\pi}{2}\right)$: $N_\parallel = l/a \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} f \sin^2\vartheta \cos\varphi \, d\vartheta \, d\varphi.$

Im allgemeinen Fall sind die Integrationsgrenzen für $\varphi$ und $\vartheta$ kompliziertere Funktionen, da die Integration jeweils über die Halbkugel auf der einen Seite der Reißfläche auszuführen ist.

Tabelle VI. Ordnungszustand und mechanische Verfestigung.

Polystyrol:
gerecktes Polystyrol*) (Styroflex, $\Delta r = 4$ bis $5 \cdot 10^{-3}$)
Zerreißfestigkeiten 400:700—900 kg/qcm.

Viskosefilme
Zerreißfestigkeiten längs und quer $\sim 2:1$.

Kunstseiden
Zerreißfestigkeiten normal gedehnt und hoch gedehnt $\sim 1:3$.

Falzzahlen für Folien aus Polystyrol**)

| | Vom Block geschnitten | gegossen | gereckt |
|---|---|---|---|
| Falzzahl . . | 0 | 10 | 1000 |
| Zerreißfestigkeit . . . | 250—280 kg/cm | — | 920—1000 kg/qcm |
| Dehnbarkeit | 1 Proz. | — | 5 Proz. |

*) Entsprechende Verfestigung (Orientierungseffekte) treten auch beim Verarbeiten im Spritzprozeß auf.

**) Der wesentlich stärkere Anstieg der Falzzahl im Vergleich zur Zerreißfestigkeit hängt mit der Erhöhung der Dehnbarkeit zusammen. Letztere ist auf die Erleichterung des Gleitens der teilweise parallelisierten Moleküle zurückzuführen. Es ist zu erwarten, daß für noch bessere Ausrichtung die Dehnbarkeit wieder abnimmt. (Bekannter Effekt bei Kunstfasern!)

[104]) E. Rexer [Z. techn. Phys. **20**, 97 (1939)] gibt für Messungen der Zerreißfestigkeit von Polystyrol und Plexiglas in unbehandeltem (amorphem) und „vorgespanntem" (gerecktem) Zustand Verfestigungen im Verhältnis 1:10 bzw. 1:2 an. Leider läßt sich der Orientierungsgrad der Probe nicht abschätzen, da weder die genaue Art der Vorspannung, d. h. die verwendete relative Dehnung und Temperatur angegeben ist, noch die Doppelbrechung gemessen wurde. Für die Polystyrolstäbchen muß die verwendete Ausrichtung erheblich gewesen sein, wie die Erwähnung des faserigen Bruches vermuten läßt.

Die absoluten Werte der Festigkeit liegen, ähnlich wie bei Gläsern und Kristallen, weit unter den aus der molekularen Kohäsion abgeschätzten. Man hat also auch bei diesen Versuchen mit einer starken Auswirkung etwaiger Fehlbaustellen zu rechnen. Deshalb sollte man besser statt der Zerreißfestigkeit den Elastizitätsmodul quer und längs der Orientierungsachse bestimmen. Versuche dieser Art liegen noch nicht vor. Die mit der Verfestigung bei der Reckung gleichfalls steigende Biegefestigkeit dürfte von komplexerer Natur sein. Darauf deutet die Tatsache hin, daß die Dehnbarkeit gerade in Richtung der Reckachse steigt, und nicht — wie man zunächst vermuten würde — senkrecht dazu. Dieses Verhalten läßt sich nur so verstehen, daß durch die Orientierung die Ketten besser gleiten können und daß damit auch die Biegsamkeit größer wird. Zu einer quantitativen Formulierung reicht die Vorstellung noch nicht aus, obwohl gerade eine Erklärung dieser „Vergütung" technisch und für das Verständnis der mechanischen Eigenschaften vom Standpunkt der molekularen Struktur von großem Wert ist.

c) Die Röntgenstreuung.

Die meisten hochpolymeren Faden- und Netzstrukturen zeigen bei Streckung Änderungen im Röntgendiagramm. Entweder treten schärfere Interferenzen auf oder es spalten sich die „amorphen", d. h. verwaschenen Ringe in zwei sichelförmige Abschnitte. Der erstere Effekt bedeutet, daß sich die Molekülketten teilweise zu Kristalliten ordnen. Er ist oft eingehend behandelt worden und hat zu sehr wichtigen Folgerungen über das Verhalten hochpolymerer Kettenmoleküle geführt[105]). Der letztere Effekt[106]) dagegen — er tritt typisch bei Polystyrol auf — zeigt an, daß eine nur mittlere statistische Ordnung besteht. Nur diese Sicheldiagramme entsprechen also den hier behandelten Ordnungseffekten. Experimentell ist bisher diese zweite Erscheinung — sowohl wegen der geringen Ausprägung des Effektes, als auch infolge der an sich bestehenden großen Schwierigkeiten für eine quantitative Diskussion „amorpher" Ringe überhaupt — wenig bearbeitet worden.

Das Diagramm einer ungereckten Probe eines derartigen Stoffes gleicht im orientierten Zustande einem Flüssigkeitsdiagramm[107]). Allerdings tritt, z. B. für Polystyrol, zu dem einen schon im flüssigen monomeren Styrol vorhandenen Ring, entsprechend dem Abstand $d = 4{,}8$ Å, ein zweiter Ring auf, den Katz Polymerisationsring genannt hat, und der im genannten Fall einem charakteristischen Abstand von 10 Å entspricht. Polyinden, Polyvinylchlorid und Polyvinylazetat verhalten sich ähnlich dem Polystyrol. Beim Strecken spaltet jeweils nur der Polymerisationsring in zwei Sicheln auf. Unter der Annahme, daß man diesem Ring streuende Abstände zuordnen kann, deren Raumrichtungsverteilung wiederum durch die Funktion $f$ gegeben ist, käme man entweder mit einer bekannten Funktion $f$ rechnerisch zu einer azimutalen Intensitätsverteilung über den Polymerisationsring im Diagramm, oder man kann eine Funktion $f$ aus derartigen Versuchen ableiten. Wie dies möglich ist, soll später an anderer Stelle kurz behandelt werden. Verwertbares Versuchsmaterial liegt noch nicht vor und ist in brauchbarer Form auch keineswegs leicht zu beschaffen[108]). Es sei hier nur erwähnt, daß z. B. im Falle des Polystyrols erst sehr stark ausgeprägte Ordnungszustände röntgenographisch zu meßbarer Aufspaltung des Ringes führen[109]). Man erhält also Aussagen über $f$ nur für relativ große $\Delta l/l$-Werte bzw. hohe Ordnungszustände[110]).

d) Thermische Eigenschaften, insbesondere die hochelastische Rückstellkraft.

Es bleiben nunmehr von den im III. Kapitel aufgezählten Eigenschaften der geordneten Filz- und Netzstrukturen noch die thermischen Erscheinungen zur näheren Behandlung übrig. Wir werden sehen, daß erst durch sie ein volles Verständnis für das physikalische Verhalten hochpolymerer Stoffe mit Ordnungsstruktur möglich ist, obwohl andererseits gerade sie am schwersten quantitativ zu erfassen sind.

Zunächst mag das Auftreten eines inneren Zuges, den eine gereckte Probe, allgemeiner eine Probe mit Ordnungsstruktur, bei geeignet gewählter Temperatur entwickelt, behandelt werden. Diese Frage steht in unmittelbarer Beziehung zur kinetischen Theorie der Hochelastizität[111]).

Für die bisher behandelten Ordnungseffekte war es gleichgültig, von welcher Art diese Ordnungen waren: Es konnte sich ebenso um Strukturen handeln, die ohne Wirkung einer äußeren Kraft zeitlich und räumlich unveränderlich bleiben oder um solche, die — wie etwa in einem Gummiband — nur durch dauernde Wirkung eines äußeren Zuges aufrechterhalten werden können. Es konnte sich also bisher auch um ein-

[105]) Vgl. O. Kratky, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe (München, Berlin 1939), S. 172 (daselbst weitere Literaturangaben).

[106]) J. R. Katz, Zusammenfassender Vortrag in Trans. Faraday Soc. **32**, 77 (1936).

[107]) G. W. Stewart, Phys. Rev. (2) **37**, 9 (1931) (Zusammenfassung), sowie Kolloid-Z. **67**, 130 (1934).

[108]) Man vergleiche hierzu Versuche mit Hydratzellulosefäden, bei denen sich deutlich die großen experimentellen Schwierigkeiten zeigen [P. H. Hermans, O. Kratky und Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).]

[109]) O. M. Hühnemörder, Kautschuk **1927**, 106 und 126. Hierzu auch die Bemerkung von O. Wiener, Kolloid-Beih. **1926**, 138 (Ambronn-Festschr.).

[110]) Eine wichtige Voraussetzung für die Auswertbarkeit der Röntgendiagramme ist die Zuordnung der sichelförmig aufgespaltenen Interferenzringe zu einem bestimmten charakteristischen Abstand. Eine solche ist selten eindeutig zu treffen. Für die Frage der Ableitung einer Raumrichtungsfunktion $f$ genügt es jedoch zu wissen, daß der streuende Abstand in irgendeiner definierten Weise mit der Richtung des monomeren Restes gekoppelt ist.

[111]) Der grundlegende Gedanke zu einer solchen stammt von E. Wöhlisch [vgl. hierzu seine neue, zusammenfassende Darstellung in Kolloid-Z. **89**, 239 (1939)]. Aufgegriffen und ausgebaut wurde er von K. H. Meyer und H. Mark [K. H. Meyer und C. Ferri, Helv. chim. Acta **18**, 570 (1935); E. Guth und H. Mark, Mh. Chem. **65**, 93 (1934); Naturwiss. **25**, 355 (1937); Z. Elektrochem. **43**, 683 (1937)] und vor allem in den Arbeiten von W. Kuhn (loc. cit.).

gefrorene Ordnungszustände handeln, so, wie sie für gerecktes Polystyrol und für alle Kunstfasern bei normaler Raumtemperatur vorliegen. Der jetzt betrachtete Effekt einer inneren Spannung dagegen kann naturgemäß nur beobachtet werden, wenn nach Wegfall der verformenden Kraft das Material wieder in die Ausgangsstellung zurückfedert. Das heißt, die Molekülketten müssen eine gewisse gegenseitige Bewegungsfreiheit besitzen, und diese Bewegungsfreiheit muß außerdem von besonderer Art sein: Einzelne Kettenteile sollen gegeneinander möglichst freibeweglich sein (Bewegungsfreiheit im kleinen Bereich, freie Mikro-Brown'sche Bewegung), während eine unabhängige Bewegung der gesamten Fadenmoleküle, ihre gegenseitige Entschlaufung oder Entwirrung unmöglich sein soll [behinderte Makro-Brown'sche Bewegung][112]). Gestattet man den Molekülen auch diese letztere in einem gewissen Maße, so erhält man das wesentlich kompliziertere plastisch-elastische Verhalten.

Da für molekulare Netze die Makro-Brownsche Bewegung sicher unterbunden ist, während die Mikro-Brown'sche Bewegung, falls die Netze genügend weitmaschig und die Temperatur genügend hoch ist[113]), angeregt sein kann, stellen diese den einfachsten zu behandelnden Typ dar.

Das Auftreten von Beweglichkeit im kleinen hat für den Charakter der Ordnung eine wichtige Folge. Der Ordnungszustand der Molekülketten ist damit — genau wie z. B. im Fall der Ausrichtung von Dipolen im elektrischen Feld und im Gegensatz zur eingefrorenen Ordnung — nur mehr im zeitlichen und räumlichen Mittel definiert. Die Orientierung eines einzelnen herausgegriffenen monomeren Restes wird dauernd wechseln, und nicht nur die Orientierung, sondern sogar der Ort. Für den Ortswechsel bestehen allerdings — im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Flüssigkeiten, in denen er bei genügend langen Zeiten beliebig groß werden kann (Diffusion) — Beschränkungen im Rahmen der Bindung an das Netz.

Es stellt sich also der Ordnungszustand durch das Wechselspiel zwischen einer ordnenden Tendenz, etwa durch die Verformung hervorgerufen, und der die Ordnung störenden Temperaturbewegung dauernd neu ein.

In der kinetischen Gastheorie sind diejenigen Verteilungen der Moleküle über ein gegebenes Volumen realisiert, die am wahrscheinlichsten sind, nämlich die gleichmäßige räumliche Verteilung und die Boltzmann'sche in der Energie. Genau dasselbe gilt im molekularen Netz. Unter den an sich zahlreichen geometrisch möglichen Zuständen, die im ungereckten Zustand und bei der Reckung eines Netzes vorliegen können, werden hauptsächlich diejenigen mit der größten Realisierungsmöglichkeit vertreten sein. Erst diese Aussage erlaubt eine eindeutige Zuordnung von Verformung und Raumrichtungsverteilung[114]). Durch sie hat man die nachträgliche Begründung der am Schlusse des II. Kapitels durchgeführten Betrachtungen. Auf ihr wird auch die Berechnung von $f$, wie sie das V. Kapitel bringt, beruhen[115]).

Die eben erwähnten Ordnungszustände sind Gleichgewichtszustände[116]). Ihre Erreichung nach irgendeinem Eingriff nimmt Zeit in Anspruch. Diese Zeit hängt mit der Stärke der Anregung der Mikro-Brown'schen Bewegung zusammen. Es müssen sich also an die Betrachtungen der Gleichgewichtszustände zwangsläufig weitere über diejenigen Vorgänge anschließen, bei denen diese Einstellgeschwindigkeit wesentlich wird. Derartige, die zeitliche Relaxation betreffende Effekte sollen im VI. Kapitel besprochen werden.

Ein gereckter Faden, z. B. aus Polystyrol, zeigt im weichen Zustand oberhalb des Erweichungspunktes ein Verhalten, das dem eines Gummifadens ähnelt. Der durch die Reckung hervorgerufene molekulare Ordnungszustand

[112]) Diese Begriffe sind erstmalig von W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931) aufgestellt worden. Ausgebaut und weitgehend angewendet von W. Kuhn in seinen Arbeiten, z. B. in Z. physik. Chem., Abt. B. **42**, 1 (1939).

[113]) Hochelastische Temperaturbereiche bei R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), S. 227.

[114]) Weiteres hierüber Kapitel V.

[115]) Durch diese Aussage ist gleichzeitig der Tatsache Genüge getan, daß die bei der Dehnung eines echten Netzes stattfindenden Vorgänge Änderungen der Entropie und nicht der inneren Energie entsprechen.

[116]) Die bisher besprochenen Eigenschaften geordneter Filze oder Netze wurden meist an Stoffen gemessen, die thermodynamisch keinen Gleichgewichtszustand darstellen. Polystyrol, im warmen Zustand schnell gereckt und durch rasches Abkühlen eingefroren, ist ein Beispiel für ein thermodynamisches Ungleichgewicht. Die auf diese Art erreichten Ordnungszustände hängen außer von der vorgenommenen Deformation noch von anderen Faktoren, z. B. von der Art und Geschwindigkeit der Abkühlung, allgemein von der Vorgeschichte ab (vgl. S. 152 und II. Teil). Gerade diese Tatsache erschwert die strenge Analyse der Ordnungszustände außerordentlich.

Gleichgewichtszustände lassen sich nur dann einfrieren, wenn ein Material kein plastisches Verhalten zeigt. Man kann dann im warmen Zustand entsprechend lange auf die Einstellung des Endzustandes warten. Diese Bedingung ist für Polystyrol nicht oder mindestens nur beschränkt erfüllbar.

führt also, vorausgesetzt, daß die Temperatur passend gewählt ist, zum Auftreten von Kontraktionskräften parallel zur mittleren Orientierung der Kettenmoleküle und zu Expansionskräften quer zu den gerichteten Ketten. Dieses Verhalten wurde erstmalig von Wöhlisch[117]) mit der Annahme erklärt, daß die Kettenstücke der fadenförmigen Moleküle quer zur Kette intensiv schwingen. Parallele Kettenteile behämmern sich gegenseitig und stoßen einander ab. Besteht eine mittlere Orientierung, so herrscht quer zur Achse dieser Ordnung ein Abstoßungsdruck, mit dem durch die Tatsache, daß die Moleküle durch Kohäsion zusammengehalten werden, zwangsläufig der Längszug verknüpft ist. Der elastische Zug entsteht nach dieser Auffassung durch die thermische Bewegung im Stoff, die den durch eine Verformung erzeugten Ordnungszustand wieder aufzuheben sucht. Zwischen äußerem Zug und statistischer Orientierung der Kettenteile stellt sich ein Gleichgewicht in ganz ähnlicher Weise ein wie im Falle der polaren Ausrichtung von Molekülen in einem elektrischen Feld.

Die Hochelastizität ist damit rein kinetisch erklärt. Eine quantitative Fassung dieses Bildes, die jedoch bisher noch nicht existiert[118]), läßt sich wiederum mit Hilfe der Richtungsverteilungsfunktion $f$ der monomeren Reste formulieren. Die dazu notwendigen Überlegungen haben Ähnlichkeit mit denen der kinetischen Gastheorie bei Berechnung des Druckes eines idealen Gases. Es mag deshalb gestattet sein, diese hier kurz zu wiederholen.

Der Druck $p$ eines idealen Gases errechnet sich bekanntlich als der pro cm² und sec von den Gasmolekülen auf die Wand übertragene Impuls. Da jedes Gasmolekül vom Impuls $J$, das die Wand unter dem Winkel $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ anfliegt, den Impuls $2\,J \cdot \cos\vartheta$ abgibt, andererseits alle Moleküle im Zylinder mit der Grundfläche 1 qcm und der Höhe $v \cos\vartheta$ die Wand innerhalb einer Sekunde erreichen, gilt (mit $n$ = Zahl der Moleküle im ccm):

$$p = \overline{2\,J\cos\vartheta \cdot v\cos\vartheta} \cdot \frac{n}{2} = \frac{1}{2} \cdot \overline{2\,Jv} \cdot \overline{\cos^2\vartheta} \cdot n, \quad (18)$$

wobei der Strich über $Jv$ und $\cos^2\vartheta$ die räumliche Mittelung über alle Energien und alle Winkel $\vartheta$ ausdrückt:

$$\overline{Jv} = 2\frac{\overline{m v^2}}{2} = 3\,kT \text{ [119])}$$

$$\overline{\cos^2\vartheta} = \frac{\int \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi}{\int \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi} = \frac{1}{3}.$$

Ausgewertet erhält man für den Gasdruck

$$p = n \cdot kT. \quad (19)$$

Er ist natürlich richtungsunabhängig. Diese vereinfachte Rechnung verzichtet auf die Mittelung über die Impulse und auf die Berücksichtigung der Zusammenstöße von Gasmolekülen. Am Ergebnis ändert die strenge Rechnung nichts.

In einem molekularen Filz hämmern die Kettenstücke aufeinander bzw. gegen eine gedachte Einheitsfläche. Jeder monomere Rest besitze in beliebiger Richtung senkrecht zur Kette einen Impuls $J_\perp$[120]). Steht der monomere Rest unter einem Winkel $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ gegen die gedachte Fläche (Fig. 42), so gibt er pro Stoß den Impuls $2\,J_\perp \sin\vartheta$ an diese ab. Es sei die Schwingungsweite senkrecht zur Kette $l$, die Anzahl der Schwingungen $\nu_\perp$. Dann erreichen alle Kettenstücke in der Entfernung $l \cdot \sin\vartheta$ die Fläche $\nu_\perp$ mal in der sec[121]). Also wird der Druck durch ein Teilchen aus dem Raumwinkelelement $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$

$$d\pi = 2 \cdot J_\perp \cdot \sin\vartheta \cdot l \cdot \sin\vartheta \cdot \nu_\perp . \quad (20)$$

Bei anisotroper Winkelverteilung der monomeren Reste hängt der Druck auf die gedachte Fläche von der Lage der ausgezeichneten Achse der Verteilung $f$ zur Fläche ab. Man kann ihn leicht für die beiden Grenzfälle, in denen die Fläche senkrecht und parallel zur ausgezeichneten Achse der Verteilung $f$ liegt, berechnen. Es wird[122])

$$\pi_\perp = \frac{1}{2} n \cdot \frac{\int 2\,J_\perp\, l \nu_\perp \sin^2\vartheta\, f d\Omega}{\int f d\Omega} \text{ [123])} \quad (21)$$

$$\pi_\parallel = \frac{1}{2} n \cdot \frac{\int 2\,J_\perp\, l \nu_\perp \cos^2\vartheta\, f d\Omega}{\int f d\Omega} \text{ [123])} \quad (22)$$

---

[117]) Loc. cit.

[118]) Alle mir bekannten quantitativen Formulierungen beruhen auf Entropiebetrachtungen über die Gestalt der Makromoleküle.

[119]) Bekanntlich ist $\frac{1}{2}\overline{m v^2} = \frac{3}{2} kT$.

[120]) Hierbei ist für den einzelnen monomeren Rest zunächst einfach angenommen, daß er sich mit konstanter Geschwindigkeit in einem Käfig, der durch die angrenzenden Molekülketten gebildet wird, bewegen kann. Eine Diskussion dieser sehr speziellen Vorstellung folgt auf S. 170ff.

[121]) $l$ wird von der Größenordnung von maximal einem Viertel des Moleküldurchmessers. Es entspricht der Schwingungsweite im Bilde des Oszillators (siehe S. 170).

[122]) $\perp$ und $\parallel$ bezieht sich jetzt auf die Lage der gedachten Druckfläche zur ausgezeichneten Achse der Verteilung $f$, während dieselben Zeichen $\perp$ und $\parallel$ am $J$ die Richtung in bezug auf die Molekülkette bezeichnen.

[123]) $n$ = Anzahl der monomeren Reste in ccm.

Man beobachtet jedoch nicht diese beiden Drucke einzeln, sondern nur ihr durch die allgemeine Kohäsion des Materialstückes bedingtes Zusammenwirken. In Fig. 43 sei ein würfelförmiges Stück, z. B. von gedehntem Gummi — der Einfachheit halber mit Flächen von 1 qcm —

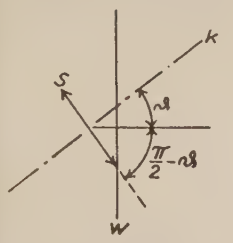



Fig. 42. Zur Impulsübertragung an die gedachte Druckfläche: w = Wand, k = Richtung der Molekülkette, s = Stoßrichtung des einzelnen Kettenstückes.

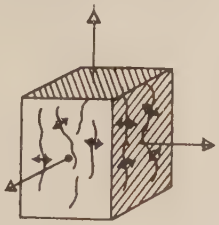


Fig. 43. Zusammenwirken der verschieden starken thermischen Drucke parallel und senkrecht zur mittleren Orientierungsrichtung d. Molekülketten.

dargestellt. Dann übt die infolge der Kettenorientierung anisotrope thermische Bewegung der Molekülfäden auf die Seitenflächen einen Druck $\pi_{\parallel}$, auf die Endfläche jedoch nur einen Druck $\pi_{\perp}$ aus. Kann die den Würfel bildende Materie nicht zerreißen — und sie kann es nicht, eben weil zwischen den Molekülketten die Kohäsionskräfte wirken — so wird sie dem Überdruck an den Seitenflächen nachgeben, falls nicht an den Enden eine zusätzliche Kraft, ein äußerer Zug hinzugefügt wird, der dem inneren, die Probe verkürzenden Zug pro qcm das Gleichgewicht hält. Dieser hat die Größe[124])

$$Z = \pi_{\parallel} - \pi_{\perp} = J_{\perp}\, l\nu_{\perp} \cdot \text{konst.} \cdot \frac{\Delta l}{l} \qquad (23)^{125})$$

$$\text{mit konst.} = \frac{1}{5} a \cdot n.$$

Beim Vergleich mit der Formel für die elastische Kraft pro qcm $\mathfrak{R} = \varepsilon \cdot \frac{\Delta l}{l}$ sieht man, daß der Elastizitätsmodul

$$\varepsilon = \frac{1}{5} n J_{\perp} l\nu_{\perp} \cdot a. \qquad (24)$$

wird.

Bevor wir die Formel (24) näher diskutieren, sei noch kurz ihre Ableitung auf eine etwas allgemeinere Basis gestellt, da dies für die späteren Vergleiche mit den Formeln für die Doppelbrechung zweckmäßig ist. Jeder monomere Rest besitze die Impulse $J_{11}$, $J_{22}$, $J_{33}$ und schwinge mit den Frequenzen $\nu_{11}$, $\nu_{22}$, $\nu_{33}$ senkrecht und parallel zur Kette (Fig. 44). Die Impulse und Frequenzen werden verschiedene Größen haben, $J_{33}$ meist null, jedenfalls sehr klein, $\nu_{33}$ dagegen

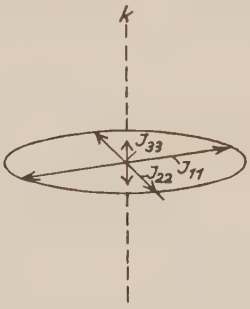



Fig. 44. Impulstensor $J_{11}$, $J_{22}$, $J_{33}$; $k$ = Kettenrichtung.

größer als $\nu_{22}$ und $\nu_{11}$. Im übrigen werden alle diese Größen auch von Rest zu Rest örtlich und beim einzelnen Rest zeitlich schwanken, so daß eigentlich noch die Mittelungen über Raum und Zeit erforderlich sind. Wir kommen darauf zurück.

Mit dieser Annahme gilt für $d\pi_{\parallel}$ (Druck pro Teilchen), falls wieder die Orientierung des zum monomeren Rest gehörigen rechtwinkligen Koordinatensystems gegenüber dem zur Verteilungsfunktion mitsamt der zugehörigen gedachten Fläche durch die Euler'schen Winkel gegeben ist

$$d\pi_{\perp} = 2\,(B_{11} a_{13}^2 + B_{22} a_{23}^2 + B_{33} a_{33}^2)$$
$$d\pi_{\parallel} = 2\,(B_{11} a_{11}^2 + B_{22} a_{21}^2 + B_{33} a_{31}^2) \qquad B_{11} = J_{11} l_{11} \nu_{11};\ B_{22} = J_{22} l_{22} \nu_{22};\ B_{33} = J_{33} l_{33} \nu_{33}. \qquad (25)$$

und damit

$$\pi_{\parallel} = 2n \cdot \left[\left(1 - \frac{A}{2}\right) \frac{B_{11} + B_{22} + B_{33}}{3} + \frac{3A}{2} \left\{\frac{2}{15}(B_{11} + B_{22}) + \frac{B_{33}}{15}\right\}\right] \qquad (26)$$

$$\pi_{\perp} = 2n \cdot \left[\left(1 - \frac{A}{2}\right) \frac{B_{11} + B_{22} + B_{33}}{3} + \frac{3A}{2} \left\{\frac{1}{15}(B_{11} + B_{22}) + \frac{3 B_{33}}{15}\right\}\right] \qquad (27)$$

$$Z = \frac{2nA}{5} \left[\frac{B_{11} + B_{22}}{2} - B_{33}\right]. \qquad (28)$$

[126])

[124]) Der Zusammenhang ist derselbe wie beim hydrostatischen Druck einer Flüssigkeit.

[125]) Bei Einsetzung der Formel (1) in (21, 22) für $f$ und Integration! Die Integration wird wieder jeweils über die entsprechende Halbkugel erstreckt, genau wie bei der Berechnung der Zerreißfestigkeit.

[126]) Siehe Fußnote 125.

Die letzten Formeln sind in dieser Gestalt vollständig. Sie haben nunmehr auch dieselbe äußere Form wie die für die Doppelbrechung abgeleiteten. Dies hat zur Folge, daß Doppelbrechung und innerer Zug einander streng proportional sein müssen — eine Tatsache, die sogar unabhängig von der speziellen Gestalt der Verteilungsfunktion $f$ gilt[127]) — wie ein Vergleich von Formel (26, 27) mit (11, 12) zeigt.

Um zu einem Vergleich mit der Erfahrung zu kommen, ist es notwendig, die Formel (28) umzugestalten, d. h. für die $J$, $l$, $\nu$ andere, experimentell zugängliche Größen einzuführen. Die Werte der Impulse, Schwingungsweiten und unter Umständen auch der Schwingungsfrequenzen sind nun an sich nicht für jedes Grundmolekül gleich. Sie ändern sich sogar für einen bestimmten herausgegriffenen monomeren Rest zeitlich dauernd[128]). Man muß sie also als Mittelwerte über Raum und Zeit bestimmen. Nun darf man — wiederum genau wie bei der kinetischen Gastheorie — in einem speziellen Fall besonders starke Vereinfachungen treffen, nämlich im Falle der idealen Kautschukelastizität. Bei dieser soll ja die Mikro-Brown'sche Bewegung möglichst vollkommen frei sein, die Makro-Brown'sche Bewegung dagegen gänzlich unterbunden. Das würde sicher erreicht, wenn jeder Rest senkrecht zur Kette frei wie ein Gasteilchen fliegen könnte, längs der Kette aber keine Bewegungsfreiheit hätte. Anschaulich ist eine so weitgehende Bewegungsfreiheit in einer Ebene senkrecht zur Kette allerdings nur vereinbar, wenn man berücksichtigt, daß infolge der dichten räumlichen Lagerung für einen solchen Rest nicht wie beim Gas eine große mittlere freie Weglänge besteht, sondern nur — wie bei der Flüssigkeit — eine Bewegungsmöglichkeit im Rahmen der eigenen räumlichen Erstreckung.

Hat das Teilchen eine mittlere Geschwindigkeit $v$, so stößt es im Mittel $\nu = \frac{v}{2\,l}$ mal pro sec auf seine Umgebung, wobei $l$ gleich der Differenz zwischen Moleküldurchmesser und dem Durchmesser des für das Molekül zur Verfügung stehenden Raumes ist[129]). Der Impuls ist $mv$, und damit wird

$$J l \nu = \frac{m v^2}{2},$$

also gleich der mittleren kinetischen Energie $E_{kin}$. Nach allgemeinen Gesetzen der statistischen Mechanik kann man $E_{kin}$ durch das Produkt aus der Anzahl der angeregten Freiheitsgrade (hier 2) und der Temperaturenergie pro Freiheitsgrad ($kT/2$) ersetzen, also durch $kT$, falls auf (24) zurückgegriffen wird. Allgemein gilt also:

$$B_{11} = \frac{kT}{2}, \quad B_{22} = \frac{kT}{2}, \quad B_{33} \approx 0.$$

Damit wird:

$$Z = \frac{1}{5} n\,kT \cdot a_1 \cdot \Delta l/l$$

$$\varepsilon = \frac{1}{5} n\,kT \cdot a_1. \qquad (29)$$

Die elastische Rückstellkraft steigt demnach, wenigstens im kautschukelastischen Fall, proportional mit der absoluten Temperatur an. Diese Folgerung entspricht vollkommen der aus der statistisch-thermodynamischen Theorie von Kuhn[130]) gewonnenen[131]) und — wenigstens in passend gewählten Fällen — auch dem Experiment[132]).

Man könnte gegen die obige Überlegung einwenden, daß die Bewegung eines Teilchens in einer Flüssigkeit oder einem hochpolymeren Stoff nicht der Bewegung eines mit konstanter Geschwindigkeit in einem Kästchen fliegenden Teilchens entspricht. Vielmehr stellt sie eine Schwingung im Kraftfeld der Umgebung dar. Doch zeigt sich, daß auch für den Fall der Schwingung dasselbe Ergebnis herauskommt. Das Produkt $J \cdot l \cdot \nu$ entspricht eben der mittleren kinetischen Energie und auch die mittlere Energie eines Oszillators darf durch Temperatur und Boltzmann-Konstante ausgedrückt werden: $h\nu \sim kT$.

Wirksam ist also in allen Fällen — beim Gas, in der Flüssigkeit und im kautschukelastischen Material — der sogenannte thermische Druck, unabhängig davon, wie man sein Zustandekommen auffaßt.

[127]) Dies folgt aus der Tatsache, daß die Übereinstimmung auch in der nicht integrierten Form besteht.

[128]) Genau wie bei der mittleren Energie eines Gasmoleküls.

[129]) $l$ wird größenordnungsmäßig höchstens ein Viertel des Moleküldurchmessers und entspricht der Schwingungsweite im Bild des Oszillators (Anm. 121).

[130]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936).

[131]) Die Formel weicht insofern von der Kuhnschen ab, als $1/\sqrt{z}$ statt $1/z$ gilt. Das bisherige experimentelle Material gestattet die Unterscheidung dieser beiden Formeln noch nicht. Darüber hinaus wird die Entscheidung dieser Frage aus verschiedenen Gründen ($z$ ist nach den in Kapitel III entwickelten Vorstellungen über die Netzdeformation ohnehin nicht der mittlere Polymerisationsgrad, sondern meist eine kleinere, durch die zufällige Verschlaufung bestimmte Zahl) schwierig.

[132]) Das Versuchsmaterial muß so gewählt sein, daß einerseits ein Abgleiten der Moleküle, also plastische Erscheinungen, nicht auftreten, andererseits aber auch nicht eine zu starke oder ungünstige Vernetzung den Mechanismus behindert. Ideal wäre der Fall, bei dem gerade nur jedes Ende eines Fadenmoleküls in einem Vernetzungspunkt einlaufen würde.

Die nach Formel (29) aus $\varepsilon$ errechnete Konstante gestattet, falls $f$ genügend genau durch die Form (4) bzw. (4') gegeben ist, einen Schluß auf die mittlere Maschenweite. Sie ergibt dagegen, selbst wenn die Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad entschieden wäre, kein Maß für das mittlere Molekulargewicht, wie Kuhn noch in seiner ersten Arbeit schreibt[133]) (vgl. Tabelle IX).

Zahlenmäßig kommt man mit $\varepsilon = 3 \cdot 10^6 \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2}$ bei Zimmertemperatur auf Maschengrößen bzw. mittlere freie Kettenstücke von $\sim$ 3000 monomeren Gliedern[134]) ($n = 6 \cdot 10^{21}$ pro ccm).

Mit dieser Aussage würde die hier entwickelte Theorie jedoch nicht mehr bringen als das, was Kuhn mittels der statistischen Thermodynamik schließen konnte. Wir wollen nun zeigen, daß das hier gegebene Bild besonders anschaulich und auch für kompliziertere Fälle leicht erweiterungsfähig ist.

e) Ideale Kautschukelastizität, Hochelastizität.

Die ideale Kautschukelastizität erfordert zweierlei Zusammenhaltsmechanismen[135]) im hochpolymeren Material: einen gegebenenfalls netzartigen Mechanismus, der den Zusammenhalt im großen festlegt und andererseits einen, der für die einzelnen Kettenglieder eine Beweglichkeit zuläßt, die mit der Freiheit eines Moleküls in der Flüssigkeit vergleichbar ist. Der erstere sorgt dafür, daß nach Aufhören äußerer Kräfte ein bestimmtes Stück Materie seine alte Gestalt wieder annimmt, daß die Molekülteile praktisch wieder in die Ausgangslage zurückkehren. Letzterer ist notwendig, damit auch relativ große elastische Verformungen genügend leicht stattfinden können. Schwach vulkanisierter Kautschuk ist nahezu ideal. Seine einander durchdringenden verknäuelten Ketten sind nur hin und wieder durch Schwefelbrücken vernetzt, die den Zusammenhalt im großen sicherstellen, während die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Kettenteilen — infolge des Kohlenwasserstoffcharakters — so gering sind, daß die monomeren Reste sich weitgehend frei bewegen können[136]). Die Kettenglieder stoßen dauernd aufeinander und hin und wieder tauschen sie ihre Plätze. Das erste hat den thermischen Druck zur Folge, das zweite gestattet die starke Verformbarkeit. Immerhin ist ein monomerer Rest nicht so frei wie ein Molekül in einer Flüssigkeit, das schließlich nach längeren Zeiten beliebig weit vom Ausgangsort hinwegdiffundieren kann. Er ist nur frei im kleinen, er kann „innerhalb einer gewissen Umgebung diffundieren", die durch die Bindung an das Netz gegeben wird[137]).

Kautschukelastische Materie und Flüssigkeit haben also verschiedenes gemein: So behämmert bei einer Flüssigkeit jedes Teilchen infolge der Wärmebewegung seinen Nachbar und schafft sich dadurch soviel Platz, daß die ganze Struktur gerade locker genug ist, Platzwechselvorgänge in erheblichem Ausmaße zu gestatten. Hieraus folgt die Nachgiebigkeit gegen äußere Verformungskräfte, die Eigenschaft des Fließens. Je leichter Platzwechsel möglich sind, um so niedriger viskos ist die betreffende Flüssigkeit. Die Temperaturbewegung (der thermische Druck), die der Molekülkohäsion (dem Kohäsionsdruck) entgegenwirkt, ist also für die Eigenschaft flüssig unbedingt notwendig.

Auch beim Kautschuk muß die Struktur durch thermischen Druck locker gehalten werden, damit bei elastischen Beanspruchungen schnelles Nachgeben, Fließen im kleinen möglich ist. Stoffe, die dieses Verhalten nicht oder nicht in ausreichendem Maße besitzen, zeigen nach elastischen Verformungen das bekannte langsame Zurückgehen in die entspannte Lage. Ein solcher langsam zurückkriechender Stoff steht zum Kautschuk im gleichen Verhältnis wie eine zähe zu einer leicht viskosen Flüssigkeit.

Ein Unterschied zwischen Kautschuk und Flüssigkeit aber besteht darin, daß das einzelne Teilchen, der monomere Rest, beim Kautschuk nicht wie bei der Flüssigkeit allseitig stößt. Er stößt infolge der Bindung an die Kette anisotrop, fast nur in der Ebene senkrecht zur Kette. Diese Anisotropie tritt bei entspanntem Material nach außen nicht in Erscheinung, weil durch die Mittelung über viele monomere Reste alle Vorzugsrichtungen herausfallen. Sobald aber irgendwelche Ausrichtungen der Reste vorhanden sind, kommt die anisotrope Temperaturbewegung zur Wirkung. Sie erzeugt zwischen benachbarten parallelisierten Kettenteilen die abstoßenden Kräfte, die sich, wie wir schon sahen, infolge des Zusammenhaltens längs der Ketten als elastische

[133]) W. Kuhn, loc. cit.

[134]) Die Kuhn'sche Formel $\varepsilon = 7\,kT \cdot n \frac{1}{z}$ liefert mit demselben $\varepsilon$ für $z$ den Wert: 570.

[135]) Siehe W. Kuhn, Angew. Chem. 52, 289 (1939).

[136]) Es ist eine Angelegenheit der Durchführung des Vulkanisationsprozesses, zu erreichen, daß möglichst wenig freie, nicht vernetzte Moleküle bestehen, jedoch derart, daß ein ideales Maschengitter mit den größtmöglichen Maschen gebildet wird.

[137]) Vgl. S. 167 und ferner II. Teil Kap. VI.

Rückstellkraft auswirken. Kautschuk ist also gleichsam ein eigenartiger „anisotroper" Flüssigkeitszustand.

Bei Flüssigkeiten ist diese Anisotropie nicht möglich. Trotzdem gibt es eine Erscheinung, die zu dem für Kautschuk Gesagten in engster Beziehung steht: Es beruht die Oberflächenspannung auf dem Abfall des inneren Druckes an der Grenzfläche der Flüssigkeit. So wie der thermische Querdruck der parallelen Ketten zu einem Längszug führt, bedingt der mehr oder weniger steile Gradient des inneren Druckes — und zwar des durch die gegenseitige Behämmerung der Flüssigkeitsmoleküle entstehenden thermischen Druckanteils senkrecht zur Oberfläche infolge der Kohäsion zwischen den Molekülen — eine parallel zur Oberfläche wirkende Kraft. Diese wird als Oberflächenspannung gemessen (Fig. 45)[138]).

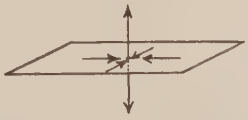


Fig. 45. Oberflächenspannung einer Flüssigkeit: Die Kohäsionskräfte bedingen, daß der Druckabfall vom Flüssigkeitsinnerem zum Gasraum eine parallel zur Oberfläche wirkende Spannung zur Folge hat.

Die Existenz benachbarter Ketten oder zumindestens umgebender Moleküle — wie bei hochmolekularen Lösungen — ist für die Entstehung der hier behandelten Art von Rückstellkräften notwendig. Ein isoliert im freien Raum schwebendes Fadenmolekül kann zwischen seinen Enden keine Rückstellkraft[139]) entwickeln[140]). Es würde sich nicht in das statistische Gleichgewicht einstellen, sondern wie eine geworfene Kette seine Gestalt gemäß den Anfangsbedingungen und den zwischen den Teilen wirkenden zwischenmolekularen Kräften ändernd durch den Raum fliegen[141]).

Bei gleichem Ausrichtungsgrad muß die rücktreibende Kraft nach Formel (29) proportional mit der thermischen Energie ansteigen, also proportional mit $T$. Dieses Gesetz konnte nur in einigen Fällen ziemlich gut erfüllt werden, und zwar an leicht vulkanisierten Proben von Kautschuk[142]). Meist ist das Temperaturgesetz des Elastizitätsmoduls von anderer Gestalt. Bei Polystyrol z. B. sinkt die Rückstellkraft mit steigender Temperatur (Fig. 46). Solche Beobachtungen glaubte man früher als schwerwiegende

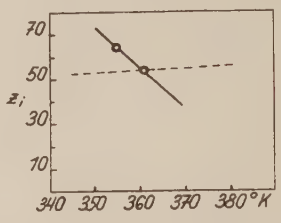



Fig. 46. Innere Spannung in g/qmm einer Polystyrolprobe von konstantem Reckungsgrad als Funktion der absoluten Temperatur. Gestrichelt: Verlauf, der gemäß dem idealen Fall $\varepsilon \sim T$ zu erwarten wäre.

Gründe gegen die kinetische Auffassung nehmen zu müssen. Die Analyse der Vorgänge bei der Deformation von Filz- und Netzstrukturen aber gibt für diese Abweichungen eine eindeutige Erklärung[143]). Gleicher Ausrichtungsgrad bei gleicher Verformung wird nur dann sicher erreicht, wenn beispielsweise eine ganz bestimmte lose Vernetzung besteht; deshalb die gute Bestätigung der Theorie an leicht vulkanisiertem Kautschuk. Eine weitgehende Verhakung der Ketten, wie man sie beim Naturkautschuk mit seinen extrem langen Fadenmolekülen antrifft, kann jedoch Gleiches oder mindestens Ähnliches wie die Vernetzung bewirken. Im allgemeinen führt die einfache Verfilzung nicht zur idealen Kautschukelastizität[144]). Je intensiver nämlich die Wärmebewegung ist, um so geringer wird die Zahl der Haftpunkte, die zeitlich beständig sind. Das heißt aber, wenn wir an den Zusammenhang von Maschengröße und Verformung denken, daß damit auch die mittlere Orientierung, also die elastische Rückstellkraft sinkt; denn mit abnehmenden Verhakungsstellen steigt $z$, und bei gleicher relativer Dehnung liefern größere $z$-Werte eine geringere Raumrichtungsordnung. So erklären sich zwanglos die Erscheinungen beim Polystyrol[145, 146]).

---

[138]) R. Kremann, Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution (Dresden und Leipzig 1937), S. 199.

[139]) Im Sinne der Konstellationsisomerie.

[140]) Die Sachlage ist ähnlich wie bei einem außerordentlich verdünnten Gas, bei dem keine Zusammenstöße mehr vorkommen. Ein solches stellt sich auch nicht in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand ein.

[141]) Die Kräfte könnten natürlich dann ein Zusammenrollen bewirken.

[142]) K. H. Meyer und C. Ferri, loc. cit.

[143]) Sie zeigt sogar, daß nur in besonders günstigen Fällen die Gültigkeit dieser Proportionalität zu erwarten ist, nämlich bei Vernetzung gemäß Fußnote 132, S. 170.

[144]) W. C. van Geel und J. G. Eymers, Z. physik. Chem., Abt. B. 3, 240 (1929).

[145]) Zahlenmäßig ist die Änderung von $z$ mit steigender Temperatur in Tabelle IX zusammengestellt.

[146]) Ebenso läßt sich zwanglos die $s$-förmige Gestalt der Dehnungsspannungsdiagramme erklären. Die Verhakungen werden sich mit dem Ausrichtungs-

Damit erscheint zunächst eine quantitative Erfassung der Verhältnisse in nichtidealen Stoffen unmöglich. Das hier entwickelte Bild ist jedoch — im Gegensatz zu den Betrachtungen über die Gesamtgestalt der Moleküle — so beschaffen, daß die Tatsache, daß Rückstellkraft und Ausrichtung der monomeren Reste proportional zueinander sind, stets bestehen bleibt. In den Fällen, in denen deren Unabhängigkeit von der Temperatur durch eine geeignete Struktur sichergestellt ist, gilt das Gesetz $\varepsilon \sim T$. Haben wir nur verfilzte Moleküle, so läßt sich eben umgekehrt aus der Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur die Änderung der wirksamen Verhakung ausrechnen. Ist die mechanische Relaxation sehr stark, das Material also erheblich plastisch, so muß diese Schlußweise noch etwas modifiziert werden (s. Kap. VI u. Anm. 155), doch auch dann ist der letzte Satz, daß der Ordnungszustand in jedem Augenblick proportional zur wirkenden hochelastischen Rückstellkraft ist, noch gültig.

Man kann sogar eine quantitative Fassung versuchen: Verhakungsstellen in unvernetzten Hochpolymeren sind teils geometrisch bedingt, teils durch zwischenmolekulare Kräfte verursacht (Nebenvalenzen). Letztere werden sich nach einem Exponentialgesetz verringern: $\sim e^{-U/kT}$. Die Zahl der geometrischen Verhakungen dagegen wird proportional zur Zugspannung und zur Diffusionsgeschwindigkeit im Material abnehmen (Entschlaufen der überstehenden Enden), also $\sim \frac{1}{\sqrt{z}} \cdot D(T)$. Da der Diffusionskoeffizient $D$ ebenfalls eine exponentielle Temperaturabhängigkeit hat, sinkt die Zahl der Verhakungsstellen $n$ proportional zu $e^{\frac{\text{konst.}}{T}}$ (die Maschengröße $z$ steigt $\sim \frac{1}{n}$), so daß der Elastizitätsmodul $\varepsilon$ proportional $\sqrt{e^{\frac{\text{konst.}}{T}}}$ werden sollte. Ein derartig starkes Absinken von $\varepsilon$ mit wachsender Temperatur ist beobachtet worden, doch soll hier nicht weiter auf die quantitativen Verhältnisse eingegangen werden.

Man hat nun diejenigen Stoffe, für die das Gesetz $\varepsilon \sim T$ gilt, und die außerdem sehr rasch zurückschnellen (also starke Mikro-Brown'sche Bewegung), als ideal kautschukelastisch bezeichnet, das Verhalten der anderen nach einem Vorschlag von Houwink als hochelastisch[147]).

Hochelastizität tritt für jede dazu geeignete Substanz innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches auf. Die obere Temperaturgrenze für Filze ergibt sich daraus, daß schließlich bei genügender thermischer Anregung auch die Makro-Brown'sche Bewegung allzu frei wird (hochelastisch-plastisches Verhalten). Die Zahl der noch bestehenbleibenden Verhakungsstellen wird so gering, daß sich die Moleküle durch Abgleiten und Entschlaufung in den Zustand der Desorientierung zurückbegeben können. Eine bestimmte Ordnung nimmt also nach Aufhören der Verformung stetig ab (mechanische Relaxation). Soll sie erhalten bleiben, so muß dauernd weiterverformt werden.

Die untere Grenztemperatur des hochelastischen Bereiches dagegen hängt mit der Beweglichkeit im kleinen zusammen. Können sich nämlich die monomeren Reste nicht mehr rasch gegeneinander verschieben, so wird bei einer Verformung ein Teil der geleisteten Arbeit nicht in Ausrichtung, d. h. in Entropie, sondern in potentielle Energie verwandelt. Das Temperaturgesetz für letztere ist aber ganz anders. Man kann das Ganze so auffassen, als ob gleichsam — gegebenenfalls zusätzlich zu den Valenzbrücken — eine so große Anzahl von Verhakungen entstehen, daß schließlich eine sehr engmaschige „Netz"struktur vorhanden ist[148]). Eine solche entwickelt aber schon bei kleinsten Deformationen hohe Rückstellkräfte, sowohl wegen der potentiellen Lageenergie (Beanspruchung von Valenzen auf Biegung usw.), wie sie im festen Körper ausschließlich eine Rolle spielen, als auch infolge der sehr kleinen $z$-Werte.

So zeigt sich, daß über den hochelastischen Bereich hinaus das weitere Verhalten eines hochpolymeren Stoffes erklärbar wird, und daß das hier entwickelte Bild den Weg zur quantitativen Behandlung weist. Eigenschaften wie die mechanische Relaxation, die Mikrozähigkeit, die für dielektrische Verluste maßgebend ist, die elastische Hysterese und das Eintreten des Quasifließens werden im letzten Kapitel noch kurz gestreift. Vor allem aber wird dort gezeigt werden, wie die Rückstellkraft unter Umständen auch eine Funktion der Verformungs- und damit der Meßgeschwindigkeit werden muß.

---

grad, also mit $\Delta l/l$ ändern. Diese Änderung läßt sich für die Anfangskrümmung abschätzen, wenn man $z$ durch $z_0\,(1 + \alpha\,\Delta l/l)$ ersetzt. Es ergibt sich für

$$Z_i = \text{konst.} \cdot 1/\sqrt{z} \cdot \Delta l/l =$$
$$= \text{konst.} \cdot 1/\sqrt{z_0} \left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \ldots\right).$$

Eine genaue Diskussion steht noch aus.

[147]) Hierzu R. Houwink, Kolloid-Z. 77, 183 (1936).

[148]) Netz nicht durch Valenzbrücken, sondern durch Verhakungen.

Das hier entwickelte Bild — dies sei ausdrücklich betont — steht in keiner Weise in irgendeinem Widerspruch zu der thermodynamisch statistischen Theorie Kuhn's. Es ist gleichsam die kinetische Ergänzung zu dieser Theorie in demselben Sinne, wie die kinetische Gastheorie der thermodynamisch statistischen Ableitung der Gasgesetze zur Seite steht. So führt es auch hinsichtlich des Joule-Effektes zu den gleichen Konsequenzen. Die thermischen Effekte entsprechen damit den Vorgängen, die etwa bei adiabatischer Magnetisierung oder Entmagnetisierung von Materie stattfinden. Geht der teilweise geordnete Zustand durch Entspannung in den ungeordneten über — das geschieht nach dem zweiten Hauptsatz sofort, wenn die Möglichkeit dafür gegeben ist —, so vermehrt sich gleichsam die Zahl der Freiheitsgrade, auf die sich die thermische Energie verteilen muß. Wird keine Wärme von außen zugeführt (adiabatische Prozeßführung), so muß sich das Material abkühlen, da sich die vorhandene thermische Energie wieder gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade verteilen wird.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Theorien über die Kautschukelastizität[149]), die aber fast alle, im Gegensatz zu der hier vorgebrachten Theorie, für Kautschuk speziell entworfen sind. Die Zweiphasen-Theorien scheiden zum Vergleich hier aus, sofern wir polymer-homologe und amorphe Gemische als einphasige Systeme gelten lassen; denn in der vorliegenden Arbeit sollen micellare oder teilweise kristallisierte Strukturen nicht behandelt werden. Die auf Federkräften beruhenden Theorien kommen nach dem heutigen Stand der Erkenntnisse nur noch in besonderen Fällen in Frage, da das hochelastische Verhalten für Fadenmolekülpolymerisate allgemein beobachtet wird, die Federkräfte aber mit der speziellen Konstitution in Zusammenhang gebracht werden. Von den Kettentheorien scheiden diejenigen mit mehr oder weniger steifen Stäbchenmolekülen aus Gründen der Erfahrung über den molekularen Bau aus[150]). So bleiben die kinetischen Theorien übrig, wobei die Betrachtungen von Wöhlisch, Mark, Meyer und Kuhn einerseits und die hier vorgebrachten andererseits sich nur vom Standpunkte der quantitativen Behandlung aus, nicht der Sache nach, unterscheiden.

[149]) Zusammenfassende und kritische Darstellung bei R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), S. 205ff.

[150]) Man vergleiche H. Mark in Züricher Vorträge: Der feste Körper (Leipzig 1938).

Die Theorien der Netzdeformation erfüllen im Gegensatz zur Zentrifugaltheorie Griffith's z. B. auch die Forderung der Raumerfüllung. Ihre Formulierung mittels der Raumrichtungsfunktion $f$ ist aber andererseits allgemein genug, um Sonderfälle, wie den von R. Houwink an Kresolformaldehydharzen im B-Zustand beobachteten, ebenfalls zu umfassen. Es bestehen ja keine näheren Vorschriften über das Netz, sondern dieses bestimmt die bei seiner Deformation stattfindende Raumrichtungsordnung $f$ und die damit zusammenhängenden Eigenschaften. Die Netze dürfen also auch so zellenartig, wie es Houwink annimmt, gebaut sein. Im Gegensatz zu den Kratky'schen Netzstrukturen bestehen keine Beschränkungen für einen so losen Aufbau, daß auch große Dehnungen möglich werden. Und schließlich lassen sich spezielle Züge durch Einbeziehung der bei der Deformation möglichen Änderung der Verhakung erfassen. Man kann z. B. auf diese Art den S-förmigen Verlauf der Spannungsdehnungsdiagramme beschreiben. Dies letztere kann gleichsam als Berücksichtigung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen und der Raumerfüllung aufgefaßt werden[151]).

In diesem Sinne stellt die Orientierungstheorie der monomeren Reste wohl die allgemeinste Formulierung des Problems dar. Diskutiert werden sollte sie in dieser Arbeit jedoch nur in bezug auf ihre Konsequenzen ohne Berücksichtigung dieser Feinheiten. Sie erweist sich dann als identisch mit der statistisch-thermodynamischen Theorie der Kautschukelastizität und umfaßt außerdem alle hochelastischen Vorgänge.

### f) Proportionalität von Doppelbrechung und elastischer Rückstellkraft.

Die Tatsache, daß die Gleichungen (9, 10) und (21, 22) schon in ihrer nicht integrierten Form identisch gebaut sind, hat zur Folge, daß Doppelbrechung und innerer Zug dieselbe Abhängigkeit vom Ordnungszustand besitzen, unabhängig davon, welche Gestalt $f$ annimmt[152]). Sie müssen also bei jedweder Verformung streng proportional zueinander sein. Abweichungen davon dürfen nur dann auftreten, wenn — wie z. B. bei hohen Ordnungen für die Doppelbrechung — eine Anisotropie des inneren Feldes zu berücksichtigen wäre; denn das mechanische Verhalten würde davon nicht beeinflußt. Tabelle VII und Fig. 47

[151]) H. Mark hat ähnliche Korrekturen unter dem Namen „van der Waals'sche Korrekturen" in die statistisch thermodynamische Theorie eingeführt [Z. Elektrochem. 43, 501 (1937)].

[152]) Vgl. S. 170 oben.

Tabelle VII. Doppelbrechung und innerer Zug an verschieden gerecktem Polystyrol.

a) Polymerisat 2, Fäden.

| Doppelbrechung $\Delta r \cdot 10^3$ | Innerer Zug $Z_i$ in kg/qmm**) | $\Delta r/Z_i \cdot 10^2$ qmm/kg | Vollschrumpfung auf x Proz. der ursprüngl. Länge*) (in Proz.) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | — | 99,5 |
| —1,36 | 0,029 | —4,7 | 40,0 |
| —2,15 | 0,048 | —4,5 | 24,5 |
| —2,38 | 0,051 | —4,7 | 25,7 |
| —4,24 | 0,116 | —3,7 | 17,5 |

b) Verschiedene Proben.

| Substanz Polymerisat | Doppelbrechung $\Delta r \cdot 10^3$ | Innerer Zug $Z_i$ in kg/mm**) | $\Delta r/Z_i \cdot 10^2$ | Vollschrumpfung auf x-Proz. der ursprünglichen Länge*) (in Proz.) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | —2,35 | 0,058 | —4,0 | — |
| 1 | —7,0 | 0,195 | —3,4 | 10 |
| 2 | —1,37 | 0,030 | —4,7 | 41 |
| 2 | —2,6 | 0,069 | —4,1 | 9,5 |
| 2 | —4,23 | 0,120 | —3,4 | 17,0 |
| 2 | —5,0 | 0,139 | —3,6 | 7,3 |
| 3b | —5,0 | 0,115 | —4,3 | 10 |

*) An diesen Werten sieht man, daß die Schrumpfung kein eindeutiges Maß für die erreichte Ordnung darstellt. Man vergleiche hierzu die Fußnote †† der Tabelle IX.

**) Gemessen bei 94° C.

mögen zeigen, inwieweit diese Forderung für Polystyrol experimentell erfüllt ist[153]).

Vereinigt man Formel (14) und (29), so ergibt sich:

$$\frac{\Delta r}{Z_i} = -\frac{(r_0^2+2)^2}{r_0}\,\frac{16}{9}\,\pi\,\frac{\frac{a_{11}+a_{22}}{2}-a_{33}}{kT}. \qquad (30)$$

Man kann aus den gemessenen Werten $\Delta r/Z_i$ (siehe Tabelle VIII) die Werte

$$\frac{a_{11}+a_{22}}{2}-a_{33}=\varkappa$$

errechnen und aus diesen durch Einsetzen in (14) die Größe $a$ und damit $z$ bestimmen. Das ist mit den in Tabelle IX angegebenen Zahlen für verschiedene Stoffe geschehen.

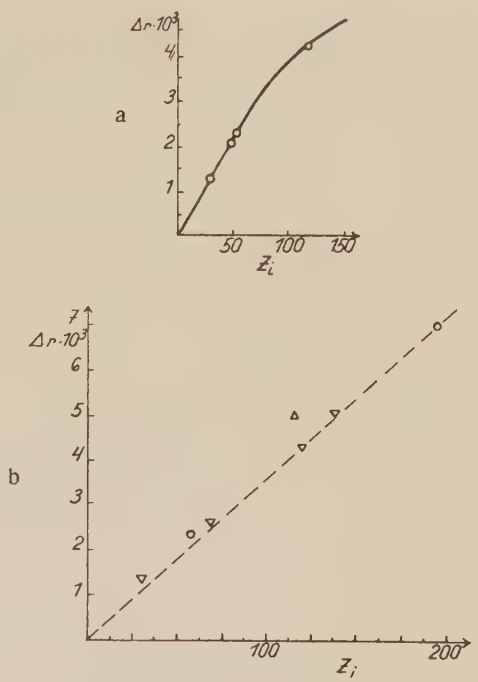



Fig. 47. Doppelbrechung ($\Delta r \cdot 10^3$), aufgetragen als Funktion der inneren Spannung (in g/qmm) für verschiedene Versuchsreihen (vergleiche Tabelle VII).

Es zeigt sich, daß die in dieser Weise ermittelten optischen Anisotropieglieder (Tab. VIII) kleiner ausfallen als die aus den Kerr-Effektmessungen erschlossenen. Eine derartig starke Verringerung ist jedoch durch die gegenseitige Beeinflussung der monomeren Reste längs der Kette gemäß Silberstein durchaus zu erwarten, insbesondere für Polystyrol[154]). Die errechneten $z$-Werte, die daraus folgenden maximalen Dehnbarkeiten und die Elastizitätsmoduln ergeben sich in richtiger Größe (Tab. IX). In der letzten Zeile sind noch Werte $Z_i$ berechnet, die beobachtet werden müßten und auch tatsächlich beobachtet wurden. Am Beispiel des Polystyrols ist besonders interessant, wie die durch die Verfilzung bedingte Maschengröße als Funktion der Temperatur zunimmt.

Die Proportionalität zwischen Doppelbrechung und entwickelter Rückstellkraft ist also unab-

[153]) Untersuchungen von W. C. van Geel und J. G. Eymers [Z. physik. Chem., Abt. B. 3, 240 (1929)] zeigen im Gegensatz zu Polystyrol bis zum Einsetzen der Kristallisation für Kautschuk einen etwas komplizierteren Verlauf des Doppelbrechungs-Spannungsdiagrammes, insbesondere eine anfängliche Krümmung. Vereinigt man die in der Arbeit angegebenen Kurven für $\Delta r \longleftrightarrow Z_i$ und $\Delta l/l \longleftrightarrow Z_i$, so folgt für $\Delta r \longleftrightarrow \Delta l/l$ ein linearer Zusammenhang. Die Ursache dieser Abweichungen sowie eine Deutung der eigenartigen Tatsache, daß eine von L. Ornstein für die Orientierung von flüssigen Kristallen im Magnetfeld angegebene Formel jene Ergebnisse außerordentlich exakt darzustellen gestattet, konnte nicht gefunden werden.

[154]) Sie steht im Einklang mit den Erfahrungen, die man bei einem Vergleich der Kerreffekte von Gasen und Flüssigkeiten macht [H. A. Stuart und H. Volkmann, Z. Physik **80**, 107 (1933); **83**, 461 (1933)].

Tabelle VIII. Meßdaten und errechnete Anisotropiewerte $\varkappa = \frac{\alpha_{11}+\alpha_{22}}{2} - \alpha_{33}$ im Vergleich zu den aus Kerr-Effektmessungen geschätzten.

| Substanz | Polystyrol | Polyvinylchlorid (PCU) | Polyisopren Kautschuk | Polymethakrylsäuremethylester |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{\Delta r}{Z_i}$ qmm/kg | —4,7 bis 3,4 · $10^{-2}$ | 6,2 · $10^{-3}$ | 15 · $10^{-3}$ | —5 · $10^{-3}$ |
| Brechungsindex $r_0$ und $\left[(r_0^2+2)^2 \cdot \frac{1}{r^0}\right]$ | 1,55 (12,5) | (~12) | 1,52 (12,3) | 1,49 (12,0) |
| Molekulargewicht des monomeren Restes | 104 | 62,5 | 68 | 86 |
| Dichte $\varrho_{18}$ · g/ccm | 1,05 | 1,38 | 0,937 | 1,18 |
| Anzahl der Reste pro ccm $n$ | 6,35 · $10^{21}$ | 14 · $10^{21}$ | 8,8 · $10^{21}$ | 6,3 · $10^{21}$ |
| $\varkappa$ ccm errechnet | +3,5 bis 2,5 · $10^{-25}$ | —0,43 · $10^{-25}$ | —0,87 · $10^{-25}$ | +0,35 · $10^{-25}$ |
| $\varkappa$ ccm aus Kerreffekt | 50 · $10^{-25}$ | —1 bis —5 · $10^{-25}$*) | —20 · $10^{-25}$ | — |

*) Aus den gemessenen Kerreffekten nicht genauer abschätzbar.

## Tabelle IX.

Verhältnis von Doppelbrechung zu relativer Dehnung $\Delta r/\Delta l/l$, Maschenweite $z$, maximale Verlängerung $(\Delta l/l)_{max}$ und Elastizitätsmodul $\varepsilon$ (für Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen!).

| Substanz | Polystyrol | | | Polyvinylchlorid (PCU) | Polyisopren Kautschuk | Polymethakrylsäuremethylester |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta r/\Delta l/l$ | —23 · $10^{-3}$ | —13 · $10^{-3}$ | —4,5 · $10^{-3}$ | 2,15 · $10^{-3}$ | 2,0 · $10^{-3}$ | —0,2 · $10^{-3}$ |
| Reckungstemperatur ° C $t$: | 100° | 120° | 150° | 60° | 20° | 70° |
| a*) | 0,8—1,0 | 0,4—0,6 | 0,1—0,2 | 0,27 | 0,20 | 0,05 |
| $\sqrt{z}$**) | 4—3 | 9—6 | 25—17 | 12 | 17 | 50 |
| $z$ | 16—10 | 80—25 | 700—250 | 130 | 250 | 2500 |
| $(\Delta l/l)_{max}$ †) | 3—2,5 | 8—5 | 20—15 | 10 | 15 | 40 |
| $\varepsilon$ kg/qcm | 50—60 | 27—40 | 10—15 | 35 | 13 | 4,0 |
| $Z_i$ kg/qmm | — | — | — | 0,70 | 0,130††) | 0,100 |
| berechnet für $\Delta l/l$ | — | °) | — | 2 | 1 | 2,5 |
| $Z$ gemessen | — | — | — | 0,70 | 0,075 | 0,100 |

*) berechnet aus $\Delta r/\Delta l/l$ mittels bekanntem $\varkappa$ (Tabelle VIII) nach Formel (14).

**) berechnet aus $a$ nach der Formel: $a = \frac{3}{c \cdot \sqrt{z}}$, $c = \frac{\sqrt{3}}{2}$.

†) Die Werte $(\Delta l/l)_{max}$ fallen im allgemeinen zu groß aus. Es ist demnach eine stärkere Herabsetzung durch die gegenseitige Verschlaufung wahrscheinlich (nicht nur $c = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3}$, sondern z. B. $\frac{1}{5}\sqrt{3}$).

††) Für Polyisopren fallen die berechneten und gemessenen Werte $Z_i$ nicht zusammen. Es erweist sich entweder $z$ als zu gering oder $\varepsilon$ als zu groß. Dies liegt daran, daß für $\Delta r/Z_i$ und $\Delta r/\Delta l/l$ Werte von verschiedenen Autoren übernommen werden mußten, also Werte darstellen, die an verschiedenen Kautschukproben gemessen wurden.

°) Für Polystyrol wurden keine $Z_i$-Werte berechnet, weil die zum Vergleich vorhandenen $Z_i$-Werte an Proben bestimmt wurden, die bei höheren Temperaturen als 150° hergestellt worden sind. Für diese Temperaturen gelten größere Maschenweiten $z$ und geringere Werte von $\varepsilon$. Die bei den üblichen Proben (Styroflex) gefundenen $Z_i$-Werte würden einem $\varepsilon = 2$—3 kg/qcm entsprechen. Extrapoliert man die Werte $\varepsilon$ aus Tabelle IX als Funktion von $t$ über 150° hinaus, so läßt sich aus den gemessenen Größen $\Delta r$, $Z_i$ und $\Delta l/l$ (abgeschätzt aus der Vollschrumpfung) die Herstellungstemperatur erschließen. Die in Tabelle VIIa für die Vollschrumpfung enthaltene Unstetigkeit beruht ebenfalls auf einer Veränderung der Herstellungstemperatur für höhere Reckgrade.

Man kann dieses Verhalten des Polystyrols als besonders deutliches und klares Beispiel für die Auswirkung der Vorgeschichte auf den erreichten Ordnungszustand ansehen.

hängig davon, ob ein rein elastisch dehnbares Material oder ein plastisch-elastisches vorliegt, eine ideale Netzstruktur oder eine abgleitende Filzstruktur. Es ist gleichgültig, ob der Ordnungszustand der Ketten ein statistisches Gleichgewicht darstellt oder ob er nur durch fortgesetzte Weiterverformung aufrechterhalten werden kann. Die momentan gemessene Doppelbrechung — gemäß dem Vorhergesagten bei nicht zu hohen Orientierungen — und der momentan gemessene innere Zug[155]) sind nach dem entworfenen Bild eben beide nur abhängig von der augenblicklich herrschenden Ordnung. Ändert sich letztere im Laufe der Zeit, etwa deshalb, weil die Verformung aufhört und mechanische Relaxation vorhanden ist, so ändern sich beide in gleicher Weise mit. Diese Tatsache führt auch zu neuen Gesichtspunkten für das Problem der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von hochmolekularen Lösungen[156]).

Der einfache Zusammenhang zwischen innerem Zug und Doppelbrechung läßt sich noch auf eine Weise begründen, bei der der Begriff der Richtungsordnung selbst nicht unmittelbar in Erscheinung tritt. Allerdings liegt dieser Ableitung eine etwas spezielle Voraussetzung über das am einzelnen monomeren Rest wirkende Drehmoment zugrunde[157]).

[155]) Es muß hier hinzugefügt werden, daß allerdings bei stark plastischen Verformungen die äußeren Kräfte nicht ohne weiteres streng gleich dem inneren Zug sind. Das Kräftespiel setzt sich dann aus den äußeren Kräften, dem inneren Zug und der durch die innere Reibung verursachten Gegenkraft zusammen. Die letztere wirkt naturgemäß stets verformungshemmend.

[156]) Damit würden sich die von R. Signer [Trans. Faraday Soc. **32**, 301 ff. (1936)] mitgeteilten Ergebnisse in neuem Lichte zeigen. Mindestens ein Teil der beobachteten Strömungsdoppelbrechung wird vermutlich von einer mittleren Streckung der Moleküle herrühren. Eine solche ist natürlich infolge der teilweisen Verfilzung wesentlich stärker bei höheren Konzentrationen als bei sehr verdünnten Lösungen (Solen), bei denen jedes Molekül für sich im Lösungsmittel eingebettet ist. Sie muß ferner außerordentlich mit dem Molekulargewicht ansteigen (infolge der wesentlich stärkeren wirksamen Verhakung), und sie wird für steigende scherende Kräfte einem Sättigungswert zustreben, der für hochpolymeres Material höher als für niederpolymeres liegt. Sogar die Änderung des Extinktionswinkels läßt sich in dieser Weise verstehen. Gegenüber den von W. Kuhn angestellten Betrachtungen über Strömungsdoppelbrechung [Angew. Chem. **49**, 860 (1936)] zeigt die hier angewandte Betrachtungsweise wiederum den Vorteil, daß sie nicht von einer Anisotropie der Molekülknäuel, sondern von der der einzelnen monomeren Reste ausgehen muß.

[157]) Die folgenden Betrachtungen besitzen also nicht die gleiche Allgemeingültigkeit wie die in Formel (14) (29) (30) enthaltene.

Befindet sich ein Dipol vom Moment $\mu = e \cdot a$ (Ladung × Abstand) in einem Feld $\mathfrak{F}$ und ist der Winkel zwischen Feld und Dipol $\vartheta$, so ist seine potentielle Energie im Feld durch

$$u = \mu \mathfrak{F} \cdot \cos\vartheta = -e a \mathfrak{F} \cos\vartheta$$

gegeben. Bei einer Temperatur $T$ werden im Gleichgewicht in der Richtung

$$d\Omega = \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \qquad f = f_0 \cdot e^{\frac{+\mu \mathfrak{F} \cos\vartheta}{kT}} d\Omega$$

Dipole stehen. Damit läßt sich ihr Beitrag zur elektrischen Polarisation durch die entsprechende Mittelwertbildung bestimmen.

Ersetzen wir die elektrische Feldstärke durch die elastische Zugkraft $p$, die an einem einzelnen Rest angreift, das elektrische Moment durch das Drehmoment, so erhalten wir als potentielle Energie

$$u = -p \cdot a \cos\vartheta, \tag{31}$$

$a$ ist also nun die Länge eines Kettengliedes (monomeren Restes), $p$ der an seinen Enden wirkende mechanische Zug, gerechnet pro Rest. Herrscht pro qcm Querschnitt der Zug $P$ und ist die Zahl der in einem qcm Fläche liegenden monomeren Reste $n^{2/3}$ ($n$ = Zahl der Reste pro ccm), so gilt $Z_i = n^{2/3} \cdot p$. $p$ ist also nicht der wahre augenblickliche Zug auf den einzelnen Rest, sondern auch wieder nur ein zeitlicher und räumlicher Mittelwert. Die Endformeln gelten also auch nur im zeitlich-räumlichen Mittel.

Die Zahl der in die Richtung $d\Omega$ weisenden Reste ist nach dem Boltzmann'schen Verteilungsgesetz proportional zu

$$f_0 \cdot e^{\frac{p a \cos\vartheta}{kT}} d\Omega.$$

Hat jeder Rest eine Polarisierbarkeit, gegeben durch den Tensor $\alpha_{11}$, $\alpha_{22}$, $\alpha_{33}$, und wirkt ein optisches Feld $\mathfrak{F}$ parallel zur Zugrichtung, so ergibt sich für das in Richtung $\vartheta$ zu diesem liegende Kettenglied ein elektrisches Moment $m_\parallel = \mathfrak{F}(a_{13}^2 \alpha_{11} + a_{23}^2 \alpha_{22} + a_{33}^2 \alpha_{33})$. Die Mittelung über alle Raumrichtungen führt zum Ausdruck für die mittlere Polarisierbarkeit parallel zum Zug.

$$\gamma_\parallel = \frac{\int f_0 e^{\frac{a p \cos\vartheta}{kT}} m_\parallel \, d\Omega}{\int f_0 \cdot e^{\frac{a p \cos\vartheta}{kT}} d\Omega}. \tag{32a}$$

Ebenso erhält man bei senkrechtem optischen Feld die Gleichung

$$\gamma_\perp = \frac{\int f_0 e^{\frac{a p \cos\vartheta}{kT}} (a_{11}^2 \alpha_{11} + a_{21}^2 \alpha_{22} + a_{31}^2 \alpha_{33}) \, d\Omega}{\int f_0 e^{\frac{a p \cos\vartheta}{kT}} d\Omega} \tag{32b}$$

und aus beiden folgt nach Integration[158]) durch eine passende Umformung ähnlich (13, 14)

$$\Delta r = -\pi \frac{(r_0^2+2)^2}{r_0} \frac{1}{36} \left(\frac{\alpha_{11}+\alpha_{22}}{2} - \alpha_{33}\right) \frac{n^{1/3} a}{kT} Z_i. \quad (33)$$

Diese Formel verbindet die Doppelbrechung $\Delta r$ unmittelbar mit der wirkenden Zugkraft $Z_i$. Im Proportionalitätsfaktor stehen die optischen Eigenschaften des monomeren Restes als die vom chemischen Bau abhängigen Glieder und die Dichte in Gestalt von $n$. Die Gleichung gilt wiederum nur so lange, als der Faktor des inneren Feldes $\mathfrak{F} = \frac{\varepsilon+2}{3} \mathfrak{E}$ gültig bleibt und die Zahl $n$ nicht merklich vom Wert $Z_i$ abhängt[159]). Zahlenmäßig ergibt sich für eine Probe mit

$$\Delta r/Z_i = 4 \cdot 10^{-2} \text{ qmm/kg}$$

aus (33) die Länge des Einzelgliedes $a = 20 \cdot 10^{-8}$ cm. Sie wird etwa vier- bis fünfmal zu groß. Dabei ist

$$\left(\frac{\alpha_{11}+\alpha_{22}}{2} - \alpha_{33}\right) = 50 \cdot 10^{-25} \text{ ccm}$$

eingesetzt!. Der Ansatz für das wirkende Drehmoment ist eben zu speziell.

### g) Die Schrumpfung: reversibler und irreversibler Anteil der Wärmedehnung.

Wie schon erwähnt, tritt die elastische Rückstellkraft für jedes Material nur in einem gewissen charakteristischen Temperaturbereich in Erscheinung. Kühlen wir hochelastisches Material bis zur unteren Grenze des fraglichen Temperaturbereiches ab, so setzt es einer Längenänderung einen viel größeren als den hochelastischen Widerstand entgegen und zieht sich danach auch viel langsamer wieder zusammen. Bei weiterer Abkühlung wird es überhaupt fest. Was geschieht dabei mit dem auf dem Ordnungszustand beruhenden inneren Zug?

Bei dieser Frage tritt zum ersten Male deutlich ein neuer Faktor in Erscheinung, der bei allen Versuchen über das Verhalten von hochelastischer Materie besonders zu beachten ist, die Zeit. Während üblicherweise Messungen an normalen Flüssigkeiten, selbst an sehr zähen, den Gleichgewichtszustand betreffen, muß man bei Untersuchungen an Hochpolymeren (und an Gläsern) stets streng unterscheiden, ob der Versuchsablauf langsam genug gewählt ist, um nur Gleichgewichtszustände zu erfassen oder nicht. So stellt z. B. $\varepsilon$ in Fig. 48 den Zustand dar, der bei der

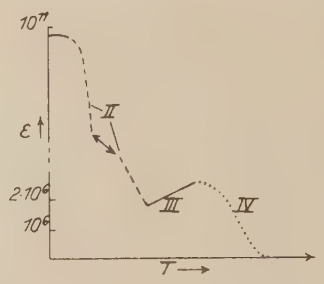



Fig. 48. Elastizitätsmodul $\varepsilon$ (in dyn/qcm) als Funktion der Temperatur für eine Meßdauer von $10^{-2}$ sec [Bild entnommen von W. Kuhn, Z. Elektrochem. 45, 207 (1939)]: I amorph-fester, II hoch-elastischer, III ideal-elastischer, IV plastisch-elastischer Bereich.

üblichen Versuchsdauer von Elastizitätsbestimmungen gefunden wird, d. h. bei hoher Temperatur den Wert, der dem Ordnungszustand entspricht, bei sehr tiefen Temperaturen dagegen einen Wert, bei dem noch kein Gleichgewicht eingetreten ist, bei dem also potentielle elastische Energie mitwirkt. Die hochelastische Zugspannung muß also im kritischen Gebiet besonders langsam gemessen werden. Dann aber wird sich der innere Zug als glatte Funktion der Temperatur ergeben, d. h. als Funktion nur des Entropieanteils.

Wir können demnach sagen: der auf der molekularen Ordnung beruhende innere Zug friert beim Übergang in den festen Zustand ein. Erwärmt man ein solches Stück Material mit eingefrorener innerer Spannung bis zur Erweichungstemperatur, so kann sich diese auswirken, und das Material beginnt zu schrumpfen.

Auf dieser Basis sind die früher beschriebenen Temperaturdehnungsdiagramme (Fig. 26—32) zu diskutieren. Die bei einer Temperaturänderung stattfindenden Längenänderungen zerfallen in zwei Teile, in einen reversiblen Anteil, der allein auftritt, falls man mit der Temperatur unterhalb einer gewissen Grenze bleibt, und in einen irreversiblen Anteil, der beim Überschreiten dieser Temperatur merklich wird. Der erstere entspricht der Ausdehnung eines normalen festen Körpers, er ist die Folge der Anharmonizität der Wärmeschwingungen der Bausteine[160]). Er beruht also

[158]) $e$-Funktion bis zum zweiten Glied entwickelt, das Integral in bezug auf $\vartheta$ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ erstreckt.

[159]) Bei hohen Dehnungen kann $n$ etwas steigen.

[160]) In Tabelle IV war schon gezeigt worden, daß die gemessenen Ausdehnungen mit den nach anderen Methoden gewonnenen übereinstimmen. In einem der untersuchten Beispiele, dem Polyvinylchlorid, ergibt sich jedoch im stark gereckten Zustand ein Wärmeausdehnungskoeffizient, der wesentlich geringer als der für das amorphe Material ist. Damit läge ein erster Nachweis für eine anisotrope Wärmeausdehnung bei gereckten Filzstrukturen vor, wie man sie aus den Vorstellungen voraussagen würde (vgl. S. 155).

auf der Änderung der inneren Energie. Der zweite Anteil, die Schrumpfung, ist dagegen mit einem Wachsen der Entropie verknüpft. Daher rührt auch sein irreversibler Charakter. Es ist eine alte Streitfrage, ob sich eine scharfe Temperaturgrenze für das Einsetzen der irreversiblen Wärmedehnung definieren läßt. Wir kommen auf diese Frage ausführlich im übernächsten Kapitel zurück. Die Antwort sei hier vorweggenommen: Es gibt eine Grenze, unterhalb der eine Schrumpfung (Desorientierung der Ketten) auch in sehr langer Zeit nicht mehr möglich ist[161]). Doch muß man im allgemeinen ein gewisses Temperaturintervall[162]) als Übergangsgebiet zulassen, das sog. Erweichungsintervall. Es fällt etwa mit jenem Temperaturgebiet zusammen, in dem eine Gleichgewichtseinteilung soviel Zeit erfordert, daß die Erfassung des Gleichgewichtszustandes bei Messungen gerade noch möglich ist.

Man kann also in diesem Gebiet den Anteil der auf reiner Entropie beruhenden Spannung nur messen, wenn alle Veränderungen am Probestück sehr langsam erfolgen. Bei schnellen Veränderungen entsteht neben der hochelastischen Spannung noch ein weiterer Anteil, der auf eine Änderung der gegenseitigen potentiellen Energie zurückzuführen ist, ein elastischer Anteil. So kommt es, daß nach dem üblichen Sprachgebrauch Kautschuk im Erstarrungsbereich weniger „elastisch" erscheint als unter normalen Umständen, oder daß Stoffe wie Akronate oder erweichtes Polystyrol einer gewöhnlichen Dehnung einen viel größeren Widerstand entgegensetzen, als es der Entropiedehnung allein entsprechen würde[163]).

Man kann sich eingefrorene innere Spannungen schwer vorstellen. Diese Schwierigkeit entfällt, wenn man statt dessen von eingefrorenen Ordnungszuständen spricht. Der Ordnungszustand der molekularen Ketten ist also auch hier das Primäre, das erst nach Erfüllung weiterer Voraussetzungen die anderen Eigenschaften zur Folge hat, z. B. bei ausreichend angeregter Mikro-Brown'scher Bewegung das Schrumpfen.

### h) Die Abhängigkeit der Erweichungstemperatur von der eingefrorenen Spannung.

Nimmt man Temperaturdehnungsdiagramme einer Anzahl durch Reckung verschieden stark orientierter Proben unter sonst gleichen Umständen[164]) auf — solche Versuche wurden an Polystyrol durchgeführt —, so zeigt sich, daß der Beginn der Schrumpfung bei den am stärksten orientierten Proben bei niedrigeren Temperaturen auftritt als für das weniger orientierte Material (Fig. 49). Wählt man als Vergleichspunkt etwa die Scheitelpunkte der Kurven und trägt ihre Werte gegen die zugehörigen Doppelbrechungswerte, die ja ein Maß für die Orientierung sind, auf, so ergibt sich mit genügender Näherung eine lineare Abhängigkeit (Fig. 50). Die Erweichungstemperatur sinkt mit wachsender eingefrorener Spannung. Es liegt nahe, in diesen Beobachtungen eine Analogie zur Abhängigkeit des Schmelzpunktes einer Substanz vom Druck zu suchen. Ein äußerer Druck erschwert oder erleichtert bekanntlich den Übergang von der festen

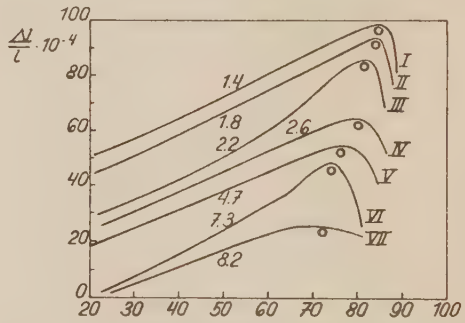



Fig. 49. Temperaturdehnungsdiagramme für Polystyrolproben von steigender Reckung, angegeben als Doppelbrechungswerte (die Zahlen $\Delta r \cdot 10^3$ sind in die Kurven eingetragen). Polymerisat 2. Abszisse: Temperatur in Grad Celsius, Ordinate: Dehnung in $\Delta l/l \cdot 10^{-4}$.
Der besondere Verlauf der Kurven 3 und 6 lag an der Art der Einspannung.

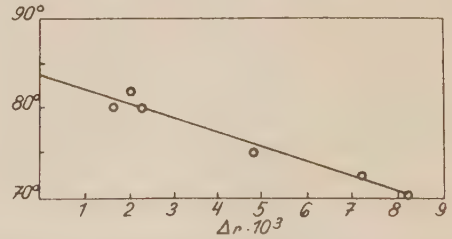



Fig. 50. Temperaturwerte der Umkehrpunkte der Kurven aus Fig. 49, aufgetragen gegen die Doppelbrechung ($\Delta r \cdot 10^3$).

[161]) Genauer formuliert: In beliebig langen Zeiten beliebig langsam erfolgen würde. Vgl. Fig. 57 (im nächsten Teil).

[162]) Ein Intervall deshalb, weil die Grenztemperatur um so tiefer liegt — bis herab zur oben definierten Grenze —, je länger man sich für die Messungen Zeit nimmt.

[163]) Siehe Fußnote 155, S. 177, in der die zu überwindende Reibung erwähnt wird.

[164]) Dies ist, um vergleichbare Zustände zu schaffen, unbedingt notwendig. Trotzdem könnten Schwierigkeiten auftreten, wenn z. B. die Temperaturleitfähigkeit, die für die Übertragung des äußeren Temperaturanstieges auf die Meßprobe maßgebend ist, selbst wieder Temperaturfunktion wäre.

zur flüssigen Phase, je nachdem die mit dem Schmelzen verbundene Volumenänderung positiv oder negativ ausfällt. Im vorliegenden Falle wird die Erweichung, d. h. der Übergang zum desorientierten Zustand, erleichtert. Da es sich außerdem nicht um einen Druck, sondern um einen Zug handelt, sollte der desorientierte Zustand das größere spezifische Volumen haben. Dies entspricht auch der Erfahrung: ungerecktes Polystyrol hat den Wert $\varrho_{18} = 1{,}052$, gerecktes bei einer Doppelbrechung von $\Delta r = 3 \cdot 10^{-3}$ den Wert $\varrho_{18} = 1{,}055$ g/ccm.

Man kann versuchen, die etwas umgeformte Clausius-Clapeyron'sche Gleichung anzuwenden:

$$\Delta T = T\,(v_{amorph} - v_{geordnet}) \cdot Z_i/Q, \qquad (34)$$

um die der Desorientierung entsprechende „Umwandlungswärme" $Q$ zu berechnen. Diese letztere ist zugleich ein Maß für die Schärfe des Umwandlungspunktes. Je größer sie ausfällt, um so kleiner ist das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Umwandlung stattfindet. Die zahlenmäßige Auswertung zeigt, daß mit dem gefundenen geringen Wert $Q \sim {}^1/_3$ cal/g[165]) das Einfrierintervall von etwa $10^0$ gut vereinbar ist, wenn man im Vergleich dazu dem Schmelzen des Eises (Schmelzwärme $= 80$ cal/g) eine Schärfe des Schmelzpunktes von ungefähr ${}^1/_{10000}{}^0$ zubilligt.

Die Anwendung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung in der vorgenommenen Weise entspricht nicht einfach der von Wöhlisch erstmalig vorgeschlagenen Anwendung auf die Kautschukkristallisation oder die Umwandlung von Kollagen I in Kollagen II, bei der die Analogie zum Schmelzprozeß viel ausgeprägter ist und bei der der Umwandlungspunkt mit wachsendem Zug steigt. Ihre Anwendung im vorliegenden Falle ist eine weitgehendere Extrapolation.

Man kann versuchen, die Tatsache, daß das höhergereckte Material eine niedrigere Erweichungstemperatur zeigt als das ungereckte[166]), aus den Eigenheiten der Struktur zu verstehen. Die Ursache dieser Herabsetzung der Erweichungstemperatur ist dieselbe, die dazu führt, daß durch genügend starke Verformungskräfte schließlich bei jeder Temperatur eine dauernde Verformung möglich wird[167]). Es handelt sich also ganz allgemein um das plastische Verhalten eines hochpolymeren Materials. Wir werden auch auf diese Verhältnisse im letzten Kapitel (II. Teil) nochmals zurückkommen.

## Zusammenfassung des I. Teiles.

Hochmolekulare Substanzen aus vornehmlich linearen, verzweigten oder unverzweigten Molekülen, die nur verfilzt oder auch durch Hauptvalenzen vernetzt sein können, gestatten, beispielsweise bei mechanischer Deformation, Ordnungseffekte der einzelnen Molekülteile bzw. monomeren Reste.

Das Auftreten oder die Änderung verschiedener physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Orientierung wurde experimentell untersucht und zusammengestellt und ein molekularphysikalisches Bild für die dabei eine Rolle spielenden Zusammenhänge auf möglichst allgemeiner Grundlage entwickelt, wobei insbesondere an Polystyrolen gewonnenes Versuchsmaterial zur Verfügung stand.

Für die Betrachtungen ist es wesentlich, daß es sich um Substanzen handelt, die im undeformierten Zustand auch im kleinen ungeordnet sind, um echte molekulare Filze oder Netze (bis auf eine der quasikristallinen Struktur von Flüssigkeiten entsprechende Ordnung). Die Substanzen dürfen also zwischen den Hauptvalenzketten keine zwischenmolekularen Kräfte aufweisen, die bis zu einer teilweisen oder vollkommenen Parallelisierung der Ketten zu kristallinen Bereichen, also etwa wie bei Zellulose, führen[167a]). Diese letzteren Substanzen werden vielmehr in bezug auf Ordnungseffekte durch Vorstellungen erfaßt, die von O. Kratky und anderen schon entwickelt worden sind. Die in der vorliegenden Arbeit gegebenen Überlegungen gelten demgemäß für alle Stoffe, bei denen nicht Kristallite oder Mizellen, sondern die einzelnen monomeren Reste die zu orientierenden Teilchen darstellen, ähnlich wie in einer Flüssigkeit die einzelnen Moleküle. Sie beziehen sich auf Materialien wie Polystyrol, Polyinden, Polyakrylsäurederivate und auch Polyisobutylen und

[165]) Es ist also, wie dieser außerordentlich kleine Wert zeigt, kein richtiger Schmelzvorgang.

[166]) Es ist schwer, für ungerecktes Material einen Erweichungspunkt ebensogut zu definieren, wie für das gereckte. Die Diagramme für ersteres zeigen ja keinen Umkehrpunkt, sondern nur eine Abweichung nach oben. Die Stelle, an der diese stärkere Dehnbarkeit eintritt, ist aber wiederum Funktion der bei der Messung wirksamen äußeren Spannung. Und eine solche äußere Spannung hat genau wie die innere Spannung eine Erniedrigung der Erweichungstemperatur zur Folge (Fig. 31 oder 32).

[167]) Dies ist kein Widerspruch zur Aussage, daß Ordnungszustände stabil einfrieren. Bei diesen reichen eben die eingefrorenen inneren Spannungen für die Erzeugung einer Verformung nicht mehr aus. Äußere Kräfte kann man aber auf ein beliebiges Vielfaches der inneren Spannung steigern (Fig. 30 und 31).

[167a]) Es sei hier erwähnt, daß große Steifheit der Ketten ähnlich wie derartige Kräfte wirkt.

Kautschuk, für letztere insoweit, als noch keine Kristallisation stattfindet.

Es wird eine Raumrichtungsverteilungsfunktion definiert, die die mittlere Ordnung beschreibt. Vorläufige Betrachtungen geben einen Einblick, welche einzelnen Faktoren eine Rolle spielen, wenn diese Funktion z. B. in Abhängigkeit von der relativen Dehnung explizit aufgestellt werden soll, eine Aufgabe, die prinzipiell jedoch erst im zweiten Teil der Arbeit gelöst wird, da hierzu die Kenntnisse des physikalischen Verhaltens schon vorausgesetzt werden müssen.

Nach einer Klassifizierung der möglichen Ordnungstypen mit Hilfe dieser Raumrichtungsverteilungsfunktion $f$ folgt die Zusammenstellung der durch den Ordnungszustand auftretenden oder geänderten Eigenschaften, z. B. der optischen Anisotropie und der thermodynamisch-mechanischen Eigenschaften.

Unter Annahme einer später begründeten einfachen mathematischen Formulierung von $f$ kann im weiteren die theoretische Erfassung der einzelnen Effekte erfolgen. Es ergeben sich Formeln, die die mechanische Deformation und beispielsweise den Wert der optischen Doppelbrechung mit molekularen Daten der einzelnen monomeren Reste und mit der mittleren Packungsdichte in Beziehung bringen. Insbesondere aber ist eine quantitative Formulierung der kinetischen Vorstellung der Hochelastizität nunmehr möglich, die sich den auf Entropiebetrachtungen beruhenden Rechnungen W. Kuhn's so zur Seite stellt, wie die thermodynamische Theorie der Gase der kinetischen. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise ist der, daß sich auch im nicht idealkautschukelastischen Falle noch Aussagen treffen lassen, und daß über die Zuordnung zu der Vernetzung, Vermaschung oder Verfilzung in derartigen molekularen Netzen neue Einblicke entstehen. (Ein II. Teil folgt.)

---

*Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau (Direktor: Prof. Dr.-Ing. P. Böning).*

# Über die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Durchschlags fester Isolierstoffe.

*Von P. Böning (Breslau).* (Eingegangen am 25. März 1941

Das gleichartige allgemeine Verhalten der festen Isolierstoffe unter elektrischer Beanspruchung konnte auf Grund des Befundes gedeutet werden, daß sie alle unter die Begriffe: „kompaktdisperser Stoff" und „Diaphragma" eingeordnet werden können[1]). Das gilt auch für die Folgeerscheinung einer Überbeanspruchung, den elektrischen Durchschlag der Isolierstoffe. Die Vorstellungen, die man sich vom Mechanismus des elektrischen Durchschlags gemacht hat, haben sich im Laufe der Zeit mehrfach gewandelt. Das kommt in den Bezeichnungen zum Ausdruck, die man dem Vorgang beilegte, daß eine Isolierstoffschicht von einer Entladung durchbrochen wird, wenn die angelegte Spannung ein gewisses Maß überschreitet: „Stichdurchschlag", „Elektronendurchschlag", „Wärmedurchschlag", „wärmeelektrischer Durchschlag". Wohl sollten diese Bezeichnungen zugleich den kausalen Zusammenhang der Faktoren andeuten; doch werden im Grunde genommen nur die äußeren Umstände, die konditionellen Zusammenhänge erfaßt. Unter Hinweis auf die Fig. 1, die die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur bei einer gegebenen Dicke des Isolierstoffs darstellt, haben sich folgende Ausdrücke erhalten: Man bezeichnet den Temperaturbereich, innerhalb dessen die Durchschlagspannung unabhängig von der

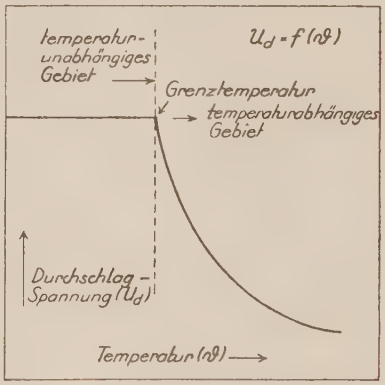



Fig. 1

Temperatur ist, mit dem Bereich des „rein elektrischen Durchschlags"; der weitere Bereich, bei dem die Durchschlagspannung stark mit der Temperatur absinkt, wird „wärmeelektrischer Durchschlag" genannt. Die letzte Bezeichnung bringt zum Ausdruck, daß die ursprüngliche Auf-

[1]) P. Böning, Kolloid-Z. 92, 136 (1940); Elektrische Isolierstoffe (Braunschweig 1938).

fassung des „reinen Wärmedurchschlags" nicht aufrecht erhalten werden konnte. Beide Durchschlagsbereiche haben ihre eigenen Deutungen gefunden. Man erklärte den rein elektrischen Durchschlag fester Stoffe z. B. ganz ähnlich wie den Gasdurchschlag durch die Stoßionisation eingeschlossener Gase [Güntherschulze[2]), Joffé[3]), Rogowski[4])]. Den reinen Wärmedurchschlag deuteten Wagner[5]) und Hayden und Steinmetz[6]) als ein Labilwerden des Wärmegleichgewichts. Jeder Isolierstoff ist dank der stets vorhandenen elektrolytischen Ionen etwas leitend. Daher fließt durch ihn bei angelegter Gleichspannung ein Strom, der Joule'sche Wärme erzeugt. Hierdurch wird die Temperatur und damit der Leitwert heraufgesetzt, wodurch sich wiederum die Stromstärke, die Wärmeerzeugung und die Temperatur vergrößern. Andererseits wird um so mehr Wärme an die Umgebung abgegeben, je höher die Temperatur ansteigt. Halten sich die Wärmeerzeugung und -abgabe die Waage, so ändert sich die erreichte Temperatur und damit der Zustand des Stoffes nicht weiter. Bleibt dagegen die Wärmeabgabe hinter der Wärmeerzeugung zurück, so schwillt der Strom immer mehr an, und es kommt, je nach Art des Stoffes, zu einem Durchbrennen oder Durchschmelzen. Das Wärmegebiet des Durchschlags wird hiernach so gedeutet, daß bei Temperaturen innerhalb dieses Gebietes der Leitwert des Soffes schon so weit hinaufgesetzt ist, daß es auf jeden Fall zu einem Labilwerden des Wärmegleichgewichts, also zum Durchschlag kommt, und zwar bei um so kleinerer Spannung, je höher die Temperatur ist. Mit dieser Ansicht läßt sich jedoch nicht der Befund in Einklang bringen, daß oberhalb einer gewissen „Grenztemperatur" der Durchschlag ebenso bei um so kleinerer Spannung eintritt, je höher die Temperatur ist, auch dann, wenn die Zeitdauer der Spannungswirkung so kurz ist, daß von einer nennenswerten Wärmeentwicklung durch den Strom nicht gesprochen werden kann (Stoßspannung). Fig. 2, II, gibt ein Beispiel [Güllner[7])]. Von etwa der gleichen Temperatur (90° C) an nimmt die Durchschlagspannung

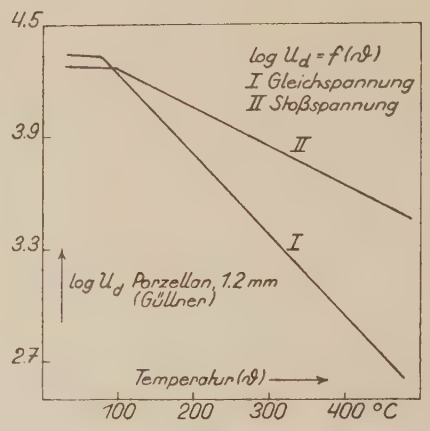



Fig. 2

von Porzellan sowohl bei Dauerbelastung als auch bei Stoßbelastung (etwa $16 \cdot 10^{-7}$ Sek. Dauer) mit wachsender Temperatur ab. Ähnliches wurde bei Glas [Meyer[8])], Galalith [Moerder[9])], und Hartpapier [Halbach[10])] beobachtet. Hieraus folgt, daß die elektrische Festigkeit (kV/mm) von einer bestimmten (Grenz-)Temperatur an mit wachsender Temperatur abnimmt. (Die zusätzliche innere Erwärmung durch den Strom setzt die Werte der Durchschlagspannung weiter herab; vgl. Fig. 2, I.) An diese Tatsache knüpft die Theorie des Verfassers[11]) an, die nur eine Art des Durchschlagsmechanismus ergibt, und die als alleinige Ursache des Durchschlags das plötzliche Abreißen der „Haftionen" unter der Einwirkung hinreichender Feldstärke ansieht. Die Tatsache, daß es zwei scharf gegeneinander abgegrenzte Gebiete gibt: den temperaturunabhängigen und den temperaturabhängigen Bereich des Durchschlags, wird auf die gleiche Ursache zurückgeführt wie die Änderung des mechanischen Verhaltens der Isolierstoffe: auf die Änderung des Aggregatzustandes, die der Stoff beim Durchlaufen eines Temperaturintervalls erfährt. Es sei hier als typisches Beispiel das Glas behandelt. Das Verhalten des Glases gegenüber mechanischen Kräften ist abhängig von seiner Temperatur. Man kann zunächst die Grenzzustände, den festen und den tropfbarflüssigen Zustand unterscheiden. Der feste Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß mechanische Kräfte nur elastische Formänderungen hervorrufen können und beim Überschreiten

[2]) A. Güntherschulze, Über die dielektrische Festigkeit (München 1924).
[3]) A. Joffé, J. Kurchatoff und K. Sinelnikoff, Physik. Z. **1927**, H. 24.
[4]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **18**, 509 (1927).
[5]) K. W. Wagner, J. Amer. Inst. Electric. Eng. **41**, 1034 (1922).
[6]) J. Hayden und P. Steinmetz, Electrical World **80**, 865 (1922).
[7]) G. Güllner, Arch. f. Elektrot. **21**, 267 (1929).
[8]) K. Meyer, Arch. f. Elektrot. **24** (1930).
[9]) K. Moerder, Arch. f. Elektrot. **24** (1930).
[10]) K. Halbach, Arch. f. Elektrot. **21** (1929).
[11]) P. Böning, Bull. Schweizer Elektrot. Verein **24**, 368 (1938); auch Fußnote 1.

gewisser Werte sofort zum Bruch führen. Bei hohen Temperaturen zeigt das Glas alle Eigenschaften einer Flüssigkeit. Im Gegensatz zu solchen Stoffen, die bei einer bestimmten (Schmelz-)Temperatur unmittelbar vom festen in den flüssigen Zustand übergehen, gibt es beim Glas ein mehr oder weniger großes Temperaturintervall, in dem es sich allmählich vom festen Zustand entfernt und sich dem flüssigen nähert. Gegenüber mechanischen Kräften verhält sich das Glas am Anfang des Intervalls noch wie ein spröder Stoff: es zerbricht durch einen Schlag; andererseits deformiert es sich bleibend unter ganz schwachen Kräften. Nach hohen Temperaturen verliert sich die Sprödigkeit, das Glas nimmt die Eigenschaft einer hochviskosen Flüssigkeit an. Während die Abgrenzung des „Erweichungszustandes" gegen den festen Zustand ziemlich scharf ist und bei Glas durch ein schmales Transformationsintervall von einigen Grad Celsius gegeben ist (manche Forscher sprechen von einem Transformationspunkt), vollzieht sich der Übergang zum flüssigen Zustand nicht so schroff [Houwink[12])]. Als Maß für die Zustandsänderung wird üblicherweise die Viskosität ($V$) genommen; gewöhnlich findet man den $\log V$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. In dieser Darstellung müßte der feste Zustand durch eine Horizontale wiedergegeben werden, die die Kurve $\log V = f(\vartheta)$ im Transformationspunkt schneidet. In der Tat fand sich eine derartige Darstellung für ein Thüringer Glas [Gehlhoff und Thomas[13]), Fig. 3]. Auch aus der Schlagfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [Gehlhoff und Thomas[13])] ergibt sich ein Bild von der Zustandsänderung des Glases. Die Festigkeit gegenüber Schlagkräften ist bis zu einer bestimmten Temperatur nahezu konstant, ändert sich dann aber im Erweichungsintervall sehr stark zu höheren Werten, um schließlich nur noch wenig zuzunehmen.

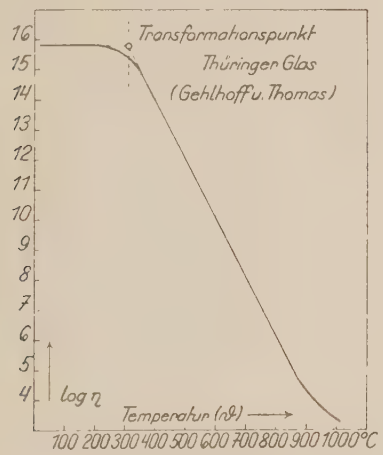



Fig. 3

Ein ähnliches Verhalten wie Glas zeigen Asphalte, Natur- und Kunstharze und Lacke, also Stoffe, die zur Herstellung von Isolierstoffen verwendet werden [Fig. 4, Houwink[14])]. Daß der dem festen Zustand entsprechende horizontale Teil in der Darstellung nicht erscheint, dürfte seinen Grund darin haben, daß sich die Viskosität experimentell nur schwer bis hinab zum Transformationspunkt verfolgen läßt. (Um eine meßbare Deformation zu erzielen, bedarf es schließlich außerordentlich langer Zeiten.) Daß aber ein solcher horizontaler Ast existiert, darüber dürfte kein Zweifel bestehen.

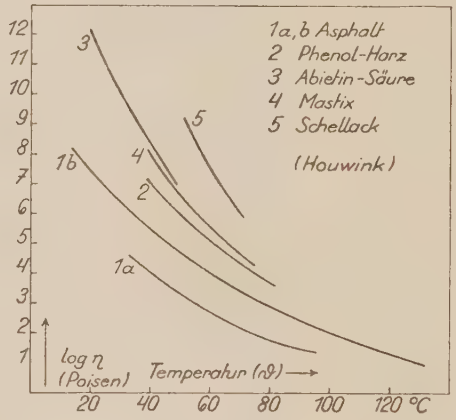



Fig. 4

In Fig. 5 ist die Durchschlagspannung bezogen auf die Stoffdicke 1 mm (die mittlere Durchschlagfeldstärke) in logarithmischem Ordinatenmaßstab in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Reihe von Isolierstoffen aufgetragen. Die Kurven laufen im temperaturabhängigen Bereich meist geradlinig oder wenig gekrümmt und schneiden den horizontalen Ast des temperaturunabhängigen Bereichs in dem scharf ausgeprägten Punkt der Grenztemperatur. Das gilt zunächst für verschiedene Glasarten (Kurven 1—4), und es drängt sich der Vergleich mit der mechanischen Zustandsänderung des Glases gemäß Fig. 3 auf. Hiernach entsprechen sich die temperaturunabhängigen Gebiete und

[12]) R. Houwink, Sonderheft Kolloid-Z. **77**, 183 (1936).

[13]) K. Gehlhoff, Techn. Physik (Leipzig 1929).

[14]) Siehe Fußnote 12.

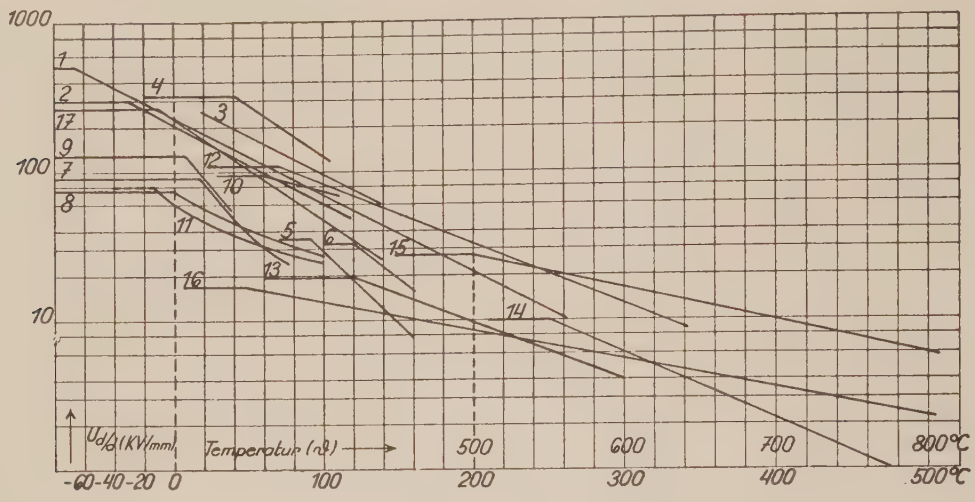



Fig. 5

Tabelle I.

| Nr. | Stoff | Dicke mm | Gl.-Spg. | W-Spg. $f$ (Hz) | Elektrodenform | Beobachter | Schrifttum |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Kalkglas | 0,050 | Gl. | — | Glaskugeln | Moon u. Norcross | Arch. f. El. **27**, 827 (1933) |
| 2 | Tafelglas | 0,300 | — | 50 | Kugelkalotte gegen Ebene | Halbach | Arch. f. El. **21** (1929) |
| 3 | Glasplatten | 0,100 | Gl. | — | ebene Elektroden | Perlick | Diss. T. H. Berlin 1934 |
| 4 | Glas | 0,040 | Gl. | — | Glaskugeln | Perlick | Diss. T. H. Berlin 1934 |
| 5 | Porzellan I | 1,6 | — | 50 | Kugelkalotte gegen Ebene | Halbach | siehe Nr. 2 |
| 6 | Porzellan II | 1,6 | — | 50 | Kugelkalotte gegen Ebene | Halbach | siehe Nr. 2 |
| 7 | Hartpapier I | 1,0 | — | 50 | Kugelkalotte gegen Ebene | Perlick | |
| 8 | Hartpapierrohr | 0,02 | Gl. | — | Zylinder | Perlick | |
| 9 | Guttapercha | 0,3 | Gl. | — | eingedr. Kalotte geg. Ebene | Perlick | siehe Nr. 3 |
| 10 | Paragummi | 0,3 | Gl. | — | ebene Elektroden | Perlick | |
| 11 | Exzelsiorleinen | 0,2 | Gl. | — | ebene Elektroden | Perlick | |
| 12 | Porzellan | 1,2 | Gl. | — | Kalotte/Ebene | Güllner | Arch. f. El. **21**, 267 (1929) |
| 13 | Steinsalz | 0,2 | Gl. | — | Kalotte/Ebene | Güllner | Arch. f. El. **21**, 267 (1929) |
| 14 | Steinsalz | 1,0 | — | 50 | Kalotte/Kalotte | Inge/Walther | Z. Physik **37**, 292 (1926) |
| 15 | Frequenta | 0,4 | — | 50 | Kalotte/Ebene | Schusterius | Elektrowärme **4**, 38 (1934) |
| 16 | Kaolinschamotte | 0,8 | — | 50 | Kalotte/Ebene | Schusterius | Elektrowärme **4**, 38 (1934) |
| 17 | Zelluloid | 0,125 | Gl. | — | ebene Elektrode | Moon u. Norcross | siehe Nr. 1 |

die temperaturabhängigen sowohl für die mechanische wie die elektrische Größe. Der Transformationspunkt entspricht der Grenztemperatur, d. h. die Unabhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur entspricht dem festen Zustand des Stoffes.

Gemäß der Theorie des Verfassers besteht der elektrische Durchschlag fester Stoffe darin, daß die durch Adsorptionskräfte an innere Grenzflächen gebundenen Haftionen bei einer bestimmten Feldstärke — die Durchschlagfeldstärke = elektrischer Festigkeit — abgerissen werden, wodurch naturgemäß der Stoff durchrissen und zerstört wird. Beginnt sich der Stoff von der Grenztemperatur an zu entfestigen, d. h. beginnen die Strukturelemente sich zu lockern, so nehmen auch die Kräfte ab, die die Haftionen festhalten: die elektrische Festigkeit nimmt ab. Es sei hier vermerkt, daß auch bei niedriger Temperatur einer Minderung der mechanischen Festigkeit durch Überbeanspruchung z. B. von Porzellan [Weicker[15])] eine Minderung der elektrischen Festigkeit parallel läuft. Mit der Temperatur vergrößert sich auch die Beweglichkeit der Gleitionen mit dem Ergebnis, daß die Spannungsverteilung ungünstiger wird. Die Abreißfeldstärke wird also bei niedrigerer Spannung erreicht. Es ist auch seit langem bekannt, daß der elektrische Widerstand des Glases in gleicher Weise mit der Temperatur abnimmt wie die

[15]) W. Weicker, Mitt. d. Hermsdorf-Schomburg-Isol.-G. m. b. H. (1926), 707.

Viskosität, was darauf schließen läßt, daß immer mehr Ionen an Beweglichkeit gewinnen.

Diese offenkundige Parallelität zwischen dem mechanischen und elektrischen Verhalten des Glases deutet auf eine gemeinsame Ursache hin. Die inneren Vorgänge im Glas beim Durchlaufen insbesondere des Erweichungsgebietes können noch keineswegs als restlos geklärt gelten; doch sind sich wohl alle Forscher darüber einig, daß es sich um Änderungen in der übermolekularen Struktur des Stoffes handelt, die durch die Begriffe Assoziation oder Aggregation der Moleküle zu komplexen Verbänden gekennzeichnet ist. Die Theorie des Verfassers gründet sich auf das Vorhandensein innerer Grenzflächen, die der Sitz adsorbierter Ionen sind und die ebenfalls eine übermolekulare Struktur zur Voraussetzung haben. Diese ist also als gemeinsame Ursache für die Temperaturabhängigkeit sowohl der mechanischen wie der elektrischen Größen anzusprechen. Die Abhängigkeit braucht dabei keineswegs den gleichen Gesetzen zu gehorchen, zumal die Durchschlagspannung — wie oben angeführt — in doppelter Weise von der Temperatur beeinflußt wird. Die mathematische Ableitung der Durchschlagsfunktionen, d. h. die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur und Dicke des Isolierstoffs, die drei temperaturabhängige Parameter einführt, steht in bestem Einklang mit Versuchsergebnissen [Verfasser[16])].

Es ist mehrfach versucht worden, die Viskositätsänderung des Stoffes mit der Temperatur unmittelbar als Ursache der Änderung einer elektrischen Größe, z. B. des Verlustfaktors, anzunehmen [Kirch und Riebel[17])]. Doch können die Ergebnisse nur wenig befriedigen. So änderte sich das Maximum des Verlustfaktors bei zwei Ölen, deren Viskosität im Verhältnis 1:9,5 stand, in seinem Wert kaum; die Wellenlängen, bei der das Maximum eintrat, waren nur um 25 Proz. verschieden [Beck[18])].

[16]) Siehe Fußnote 11.

[17]) E. Kirch und W. Riebel, Arch. f. Elektrot. **24**, 353 (1930); vgl. auch D. Kitchen, A. J. E. E. 1929.

[18]) H. Beck, Physik. Z. **34**, 721 (1933).

Was hier über das Glas ausgesagt wurde, gilt zugleich für alle Stoffe, die den „glasigen" Zustand annehmen können, die also bei Temperaturänderungen ein Erweichungsintervall durchlaufen (Harze, Asphalte und Isolierstoffe, die Harze oder Lacke enthalten). Es ist nun außerordentlich bemerkenswert, daß auch Stoffe wie Porzellan und Steinsalz sich elektrisch ganz ebenso verhalten wie die notorisch glasigen Stoffe (Fig. 5). Bei Porzellan und anderen keramischen Stoffen ist der Grund hierfür bald gefunden; er liegt in den glasigen Bestandteilen (Flußmittel), durch die die Konglomerate zusammengehalten werden. Gänzlich unverständlich wäre aber das gleichartige Verhalten bei Steinsalz, wenn es als vollkommenes Kristallgebilde angesehen werden müßte. Aber, wie schon an anderer Stelle ausgeführt wurde [Verfasser[19])], zwingen mehrere Gründe zu der Annahme, daß ein Realkristall eine neben dem Gitterverbande existierende, übermolekulare Struktur aufweisen muß. Verfasser hat diese Struktur als Bauwerk aus formgleichen Kristallindividuen gedeutet, die durch den gleichen Stoff in kolloider Form (Gel) als Mörtel miteinander verbunden sind. Weist man diesen Zwischenschichten die gleiche Rolle zu wie den glasigen Bestandteilen der keramischen Stoffe, so ist der Anschluß an die übrigen Stoffe gewonnen.

## Zusammenfassung.

Es wird eine Parallele gezogen zwischen dem Verhalten der Stoffe gegenüber mechanischen und elektrischen Kräften in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Unabhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur wird dem festen Zustand des Stoffes bzw. eines Bestandteiles des Stoffes zugeordnet. Der Abfall der Durchschlagspannung von einer Grenztemperatur an wird in das Erweichungsintervall verlegt. Die Strukturänderungen mit wachsender Temperatur werden begleitet von zunehmender Nachgiebigkeit des Stoffes gegen äußere mechanische Kräfte und ebensolcher Nachgiebigkeit gebundener Ionen gegen elektrische Kräfte.

[19]) Siehe Fußnote 1.

*Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg.*

# Übermolekülbildung in Grenzflächen.

*Von Heinz Dunken, Ilse Fredenhagen und K. Lothar Wolf (Halle a. S.).*

(Eingegangen am 16. April 1941)

## I.

In einer früheren Untersuchung[1]) konnte gezeigt werden, daß die Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen Alkohole, Kohlenwasserstoffe und andere organische Stoffe in sehr empfindlicher Weise von der chemischen Konstitution dieser Stoffe abhängt und daß die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen dieser Stoffe unterschiedliche Wechselwirkung (Adsorption) der Mischungsbestandteile mit dem Metall offenbart. Hier soll nun an einem Beispiel mitgeteilt werden, in welch bemerkenswerter Weise die Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Lösungen von aliphatischen Karbonsäuren von deren Konzentration abhängt.

## II.

Die Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen die Lösungen verschiedener Fettsäuren in Heptan, Zyklohexan und Benzol wurde aus dem Tropfengewicht des Quecksilbers bestimmt[2]). In Fig. 1a ist das Ergebnis der Messungen an Lösungen von Valeriansäure dargestellt. Als Abszisse ist der Molenbruch $c$ der Säure, als Ordinate die Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen Lösungen der betreffenden Molenbrüche in dyn/cm aufgetragen[3]). (Wegen der besseren Übersicht ist die linke $\gamma$-Achse seitlich herausgerückt.) Die $\gamma/c$-Kurven der Mischungen Valeriansäure/Heptan und Valeriansäure/Zyklohexan zeigen ein außerordentlich spitzes und tiefes Minimum bei sehr kleinen Konzentrationen.

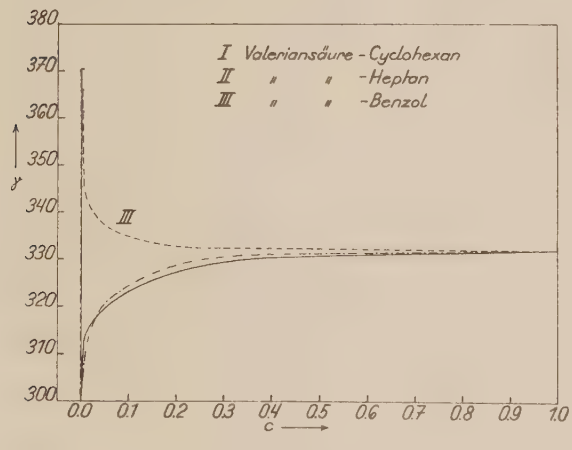



Fig. 1a. Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen Lösungen von Valeriansäure in verschiedenen Lösungsmitteln.

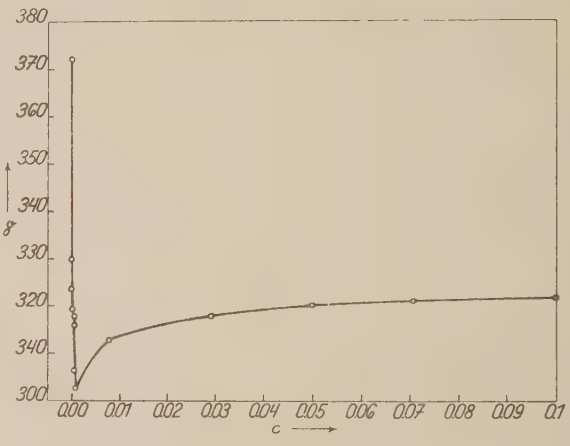



Fig. 1b. Kurve I aus Fig. 1a im zehnfachen Maßstab.

Bei Zyklohexanlösungen liegt das Minimum etwa bei einem Molenbruch von 0,0001, d. h. bei einer Verdünnung, bei welcher nur noch je 1 Säuremolekül mit 10000 Zyklohexanmolekülen gemischt ist. Während Fig. 1a den Verlauf der $\gamma/c$-Kurven über den gesamten Mischungsbereich zeigt, ist in Fig. 1b in zehnfach größerem Maßstab nur das erste Zehntel des Mischungsbereiches berücksichtigt und die Lage der Meßpunkte eingetragen.

$\gamma$-$c$-Kurven an Systemen, in welchen Quecksilber als Grenzflächenpartner enthalten ist, sind schon früher beobachtet worden. Bosworth[4]) fand für die Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Luft-$CO_2$-Mischungen einen ähnlichen Verlauf, wie ihn Fig. 1a zeigt, jedoch nicht mit einem so ausgeprägten Minimum. Gibby und Argument[5]) fanden eine ähnliche Erschei-

[1]) H. Dunken, Z. physik. Chem., Abt. B. **47**, 195 (1940).

[2]) Experimentelle Einzelheiten siehe H. Dunken a. a. O.

[3]) Weitere durchweg ähnliche Ergebnisse sowie die Einzelangaben aller Meßwerte werden in der Dissertation von I. Fredenhagen mitgeteilt.

[4]) Bosworth, Trans. Faraday Soc. **35**, 1353 (1935).

[5]) C.W. Gibby und C. Argument, J. Chem. Soc. **1940**, 596.

nung, gleichfalls weniger ausgeprägt, an wässerigen Lösungen von Bordeaux extra und Kongorot.

III.

Auf Grund unserer Kenntnisse über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten möchten wir die von uns beobachtete Erscheinung folgendermaßen erklären.

Karbonsäuren existieren in ihren Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln über einen weiten Konzentrationsbereich fast ausschließlich in Form von Doppelmolekülen. An Messungen von Molekulargewichten und der Orientierungspolarisation[6]) läßt sich zeigen, daß bei kleinen Konzentrationen ($c \leq 0{,}01$ in Benzol) bei Karbonsäuren neben Doppelmolekülen auch Einermoleküle in merklicher Menge bestehen: Die Säuredoppelmoleküle stellen eine Molekülverbindung dar, deren Konzentration (im Gleichgewicht mit den Einermolekülen) durch das Massenwirkungsgesetz gegeben ist. Deshalb liegen in sehr verdünnten Lösungen die Karbonsäuren als Einermoleküle vor, treten bei zunehmender Konzentration mehr und mehr zu Doppelmolekülen zusammen und enthalten bei höheren Konzentrationen ($c \geq 0{,}1$) nur noch einen anteilmäßig verschwindenden Bruchteil an Einermolekülen.

Die hier in Frage stehende Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung findet eine einfache Erklärung, wenn man den Charakter der eben geschilderten Doppelmolekülbildung als den eines konzentrationsabhängigen Gleichgewichtes beachtet und dazu annimmt, die Einermoleküle seien in Zyklohexan- und Heptanlösung stärker grenzflächenaktiv als die Doppelmoleküle und erniedrigten die Grenzflächenspannung des Metalles stärker als diese. Wenn es möglich wäre, Karbonsäurelösungen so herzustellen, daß über den gesamten Konzentrationsbereich nur Einermoleküle vorliegen, so würde man einen $\gamma/c$-Verlauf finden, wie er der Kurve I in Fig. 2 entspricht. Könnte man solche Lösungen herstellen, die bei allen Konzentrationen nur Doppelmoleküle enthielten, so wäre der Verlauf der Kurve II zu beobachten. Da aber die bei kleinen Konzentrationen fast ausschließlich vorhandenen Einermoleküle sich mit zunehmender Konzentration in steigendem Maße zu Doppelmolekülen verbinden, so muß sich im tatsächlich gemessenen Kurvenverlauf der Übergang von Kurve I zu Kurve II vollziehen. Das beobachtete Minimum

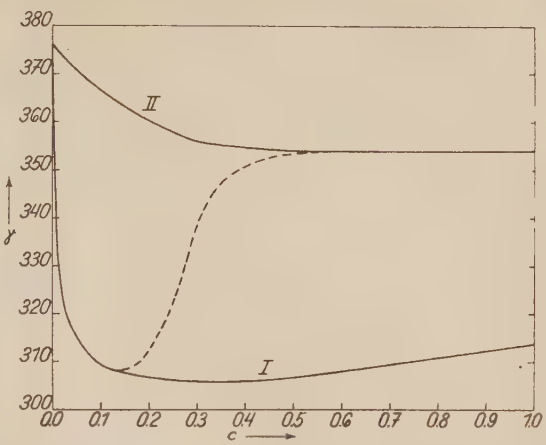



Fig. 2. Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen Lösungen von Chlorbenzol (II) und Brombenzol (I) in Heptan.

käme also so zustande, wie das in Fig. 2 punktiert angedeutet ist.

Diesen Vorgang haben wir nun wie folgt nachgeahmt bzw. zu synthetisieren versucht: Als Modellsubstanzen wählten wir Chlorbenzol (an Stelle der Doppelmoleküle) und Brombenzol (für die aktiveren Einermoleküle). Die gemessenen $\gamma/c$-Kurven dieser beiden Stoffe sind in Fig. 2 dargestellt. Die sich nach dem Massenwirkungsgesetz bei Karbonsäuren selbsttätig einstellenden Konzentrationsverhältnisse haben wir durch zusammengesetzte Einwaagen an Chlor- und Brombenzol erzwungen. Diese Verhältnisse sind in Fig. 3 aufgezeichnet. Die Höhe der ganzen Rechtecke stellt die gesamte Konzentration an Halogenbenzol, die Höhe der schraffierten Teile die Konzentration an Brombenzol dar, alles in Molenbrüchen[7]). Das Ergebnis der Grenzflächenspannungsmessungen ist in Fig. 4 dargestellt; es wird tatsächlich eine $\gamma/c$-Kurve mit einem Minimum beobachtet. Es ist klar, daß dieses Minimum bei geeigneter Wahl der Einwaagen auch sehr viel spitzer erhalten werden könnte. Hier handelte es sich nur darum, den Kurventypus der Fig. 1a und 1b zu verwirklichen.[8])

Das Nichtvorhandensein eines Minimums bei benzolischen Lösungen führen wir darauf zurück, daß im Benzol die Wechselwirkung der Säureeinermoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen soviel stärker ist als in den anderen beiden Lösungsmitteln (stärkerer Induktionseffekt infolge großer Polarisierbarkeit der Benzolmoleküle[9])],

[6]) Trautz und Moschel, Z. anorg. allg. Chem. **155**, 13 (1926); H. Dunken, Z. physik. Chem., Abt. B. **45**, 201 (1940); H. Dunken, F. Judenberg und K. L. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B. **49**, 1 (1941).

[7]) Lösungsmittel: Heptan.

[8]) Über die rechnerische Behandlung wird in Kürze berichtet.

[9]) Über analoges Verhalten der Alkohole gegenüber Benzol siehe K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem., Abt. B. **36**, 237 (1937).

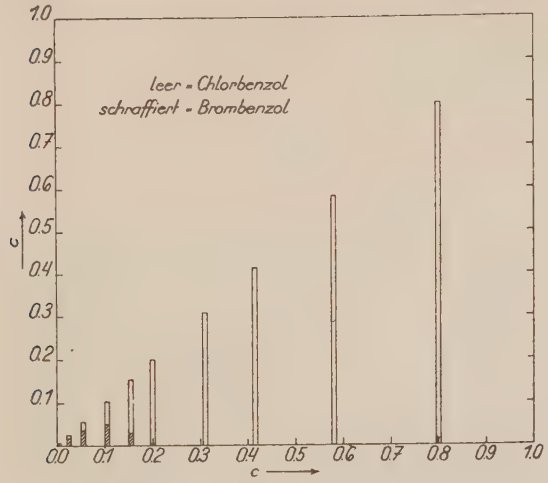



Fig. 3. Zusammensetzung der Einwaagen an Halogenbenzol.

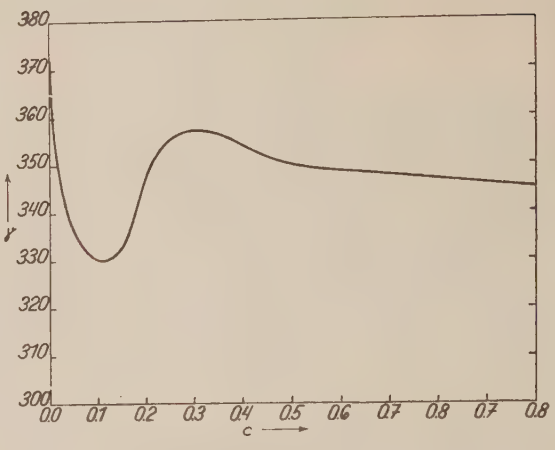



Fig. 4. Grenzflächenspannung von Lösungen der nach Fig. 3 zusammengesetzten Einwaagen an Chlor- und Brombenzol in Heptan.

so daß der Grund für eine gegenüber den Doppelmolekülen vertiefte Grenzflächenaktivität der Einermoleküle wegfällt.

## IV.

## Zusammenfassung.

Die Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen Lösungen von Valeriansäure in Zyklohexan und Heptan hat ein scharfes Minimum bei sehr kleinen Konzentrationen. Dieses wird zurückgeführt auf eine stärkere Grenzflächenaktivität der Säureeinermoleküle verglichen mit den (mit diesen im Gleichgewicht befindlichen) Säuredoppelmolekülen. Der Typus des an diesen Lösungen beobachteten $\gamma/c$-Verlaufs wird in einem Modellversuch mit zwei verschieden stark grenzflächenaktiven Halogenbenzolen als Vertretern der Einer- und Doppelmoleküle der Säure hergestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für bereitgestellte Mittel.

---

*Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Uppsala/Schweden (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).*

# Über Polydispersitätsbestimmungen aus Diffusionsmessungen nach der Lamm'schen Skalenmethode.

*Von Nils Gralén (Uppsala, Schweden).* (Eingegangen am 8. April 1941)

Die genauesten Methoden der Diffusionsmessung sind auf Bestimmung des Brechungsindex gegründet. Für die Berechnung der Diffusionskonstante aus solchen Messungen ist die Formel von Wiener [7] grundlegend:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_1 - n_0}{2\sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \qquad (1)$$

Hierin bedeutet $n$ den Brechungsindex, $n_1$ den der Lösung und $n_0$ den des Lösungsmittels; $x$ ist der Abstand von der ursprünglichen Grenzfläche, $t$ ist die seit dem Versuchsbeginn verstrichene Zeit und $D$ ist die gesuchte Diffusionskonstante. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Formel sind, daß die Versuchssäule so hoch ist, daß man annehmen kann, der Gradient reiche nicht an den Boden oder den Meniskus, weiter, daß der diffundierende Stoff einheitlich ist in bezug auf $D$, und daß $D$ nicht mit der Konzentration variiert, und endlich, daß das Brechungsindexinkrement $\frac{dn}{dc}$ ($c$ = Konzentration) eine Konstante ist für das verwendete Konzentrationsintervall.

Die von Lamm entwickelte Skalenmethode [1, 2] gibt experimentell den Zusammenhang zwischen $x$ und $\frac{dn}{dx}$. Man erhält eine Kurve mit $x$ als Abszisse und $\frac{dn}{dx}$ (im folgenden $y$ genannt) als Ordinate. Im idealen Fall ist die Kurve eine

normale Gauss'sche Verteilungskurve mit dem Maximum an der Stelle der ursprünglichen Grenzfläche. Lamm hat die Theorie für die Berechnung der Diffusionskonstante aus der Kurve ausführlich behandelt.

Die Brechungsindexdifferenz $n_1—n_0$ ist der von der Diffusionskurve eingeschlossenen Fläche proportional. Die Kurve eines ideal diffundierenden Stoffes kann

$$y = \frac{A}{2\sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{2}$$

oder

$$y = H \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{3}$$

geschrieben werden, wo $A$ die Fläche und $H$ die maximale Höhe der Kurve ist. Für die spätere Diskussion werden folgende Bezeichnungen eingeführt:

$$m_1 = \int_0^{\infty} x\,y\,dx + \int_0^{+\infty} x\,y\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |x| \cdot y \cdot dx \tag{4}$$

(für eine symmetrische Kurve ist $\int_{-\infty}^{+\infty} x\,y\,dx = 0$),

$$m_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^2\,y\,dx \tag{5}$$

und allgemein

$$m_n = \int_{-\infty}^{+\infty} |x|^n \cdot y \cdot dx. \tag{6}$$

In Übereinstimmung hiermit kann man die Fläche

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} y\,dx = m_0 \tag{7}$$

setzen.

Die $m_n$ für gerade $n$ sind mit den von Pearson [5] angegebenen Momenten der Kurve um ihre Symmetrieachse identisch. Die Berechnung der $m_n$-Werte wird am einfachsten nach Pearsons Methode ausgeführt. Nach dieser Methode kann man, wenn man die Lage der Symmetrieachse nicht kennt, die Momente $\int_{-\infty}^{+\infty} (x—b)^n\,y\,dx = m_n'$ um eine Achse an der beliebigen Abszisse $b$ berechnen und findet z. B.

$$m_0 = m_0' = A$$

$$m_2 = m_2' - \frac{(m_1')^2}{m_0'}.$$

Für die $m_n$-Werte mit ungeradem $n$ muß man jedoch für die Berechnung von der Mitte der Kurve ausgehen. Die Lage der Symmetrieachse wird, wenn man von der Abszisse $b$ ausgeht, durch die Gleichung

$$b = -\frac{m_1'}{m_0'}$$

bestimmt. Alle Integrierungen bei den Berechnungen der $m_n$-Werte werden durch Summierung von Termen der Form $x_1^n\,y_1$ ausgeführt.

Man kann auch die $m_n$-Werte graphisch ermitteln durch Anwendung der von Pearson angegebenen Methode des Konstruierens der Momente um die Symmetrieachse und Planimetrierung der Flächen.

Einfache Formeln für die Berechnung der Diffusionskonstante aus einer idealen Kurve sind

$$D_{0,h}\,t = \frac{A^2}{4\,\pi\,H^2} = \frac{m_0^2}{4\,\pi\,H^2} \tag{8}$$

(von Wiener verwendet),

$$D_{1,h}\,t = \frac{m_1}{4H} \tag{9}$$

$$D_{1,0}\,t = \frac{\pi\,m_1^2}{4\,A^2} = \frac{\pi\,m_1^2}{4\,m_0^2} \tag{10}$$

$$D_{2,0}\,t = \frac{m_2}{2\,A} = \frac{m_2}{2\,m_0} \tag{11}$$

(von Lamm für Normalanalyse verwendet),

$$D_{2,1}\,t = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{m_2^2}{m_1^2}. \tag{12}$$

Allgemein gilt

$$D_{n+2,n}\,t = \frac{m_{n+2}}{(2n+2) \cdot m_n} \tag{13}$$

und

$$D_{n+1,n}\,t = \frac{\pi}{4} \cdot \left[\frac{(2p—1)\,!!}{(2p)\,!!}\right]^2 \cdot \frac{m^2{}_{2p+1}}{m^2{}_{2p}} \tag{14 a}$$

für gerade $n$ $(= 2p)$

oder

$$D_{n+1,n}\,t = \frac{1}{\pi} \cdot \left[\frac{(2p)\,!!}{(2p+1)\,!!}\right]^2 \cdot \frac{m^2{}_{2p+2}}{m^2{}_{2p+1}} \tag{14 b}$$

für ungerade $n$ $(= 2p + 1)$.

$D$ ist in den verschiedenen Formeln mit denselben Indizes indiziert wie die für die Berechnung verwendeten $m_n$ (oder mit $h$ für die Höhe). Man kann so die Diffusionskonstante aus je zwei der Größen $H$, $m_0$, $m_1$ ... $m_n$ berechnen, was eine Unzahl Formeln gibt. Z. B. gibt Eliminierung von $m_0$ aus (8) und (11) die Formel

$$D_{2,h}\,t = {}^1/_2 \sqrt[3]{\frac{m_2^2}{2\,\pi\,H^2}}. \tag{15}$$

Lamm hat außerdem Formeln verwendet, die aus der Lage der Inflexionspunkte oder der Neigung der Kurve in diesen Punkten hergeleitet sind.

Für eine ideale Substanz sind alle diese Formeln in gleicher Weise gültig. Für Routinearbeit werden doch im allgemeinen nur die einfachsten Formeln (8), (9) und (11) verwendet.

Wenn Anomalien im Diffusionsprozeß auftreten, zeigt die experimentelle Kurve Abweichungen von der normalen Form. Im folgenden soll der Fall behandelt werden, daß der diffundierende Stoff aus Molekülen verschiedener Größe bestehe, die verschiedene Diffusionskonstanten ergeben. Doch wird angenommen, daß diese nicht von der Konzentration abhängig seien.

Dann wird die resultierende Diffusionskurve symmetrisch, und die Ordinaten können als Summen der Ordinaten der Kurven aller Komponenten betrachtet werden.

Für die folgende Berechnung wird weiter angenommen, daß $\frac{dn}{dc}$ für die ganze Lösung konstant ist, nicht nur für verschiedene Konzentrationen, sondern auch für die verschieden diffundierenden Komponenten. In einem polydispersen System, das man nicht durch einfache Mittel in seine Komponenten trennen kann, sind ja die verschieden großen Moleküle im allgemeinen chemisch gleich, und man kann annehmen, daß auch $\frac{dn}{dc}$ für sie gleich sei. Hätte man verschiedene $\frac{dn}{dc}$ für verschiedene Komponenten bestimmt, so müßte man mit dem Brechungsindex statt der Konzentration rechnen, was nur eine einfache Korrektion der folgenden Formeln mit sich führt.

Wenn eine Mischung von verschieden schnell diffundierenden Stoffen vorliegt, erhält man durch Anwendung der Formeln (8) bis (15) Mittelwerte der Diffusionskonstanten. Wir denken uns zuerst ein pauzidisperses System [Svedberg 6], das ist ein System mit einer begrenzten Anzahl Komponenten, die alle homogen seien. Für eine dieser Komponenten ($i$) kann die Gleichung der Diffusionskurve so geschrieben werden:

$$y_i = H_i \cdot e^{-\frac{x^2}{4 D_i t}}. \tag{16}$$

Die Konzentration von einer der Komponenten ist

$$c_i = k \cdot A_i = k \cdot 2\sqrt{\pi t} \cdot H_i \cdot \sqrt{D_i}, \tag{17}$$

wo $k$ eine Konstante ist, die photographische Vergrößerungsfaktoren und Brechungsindexinkrement enthält [siehe Lamm 1, 2]. Die aus den Komponenten resultierende Kurve hat die Form

$$y = \Sigma y_i \tag{18}$$

und also gilt

$$H = \Sigma H_i \tag{19}$$

und

$$c = \Sigma c_i = k \cdot A = k \cdot \Sigma A_i. \tag{20}$$

Wenn man für jede Komponentenkurve die Formel (8) verwendet, erhält man

$$D_i t = \frac{A_i^2}{4\pi H_i^2}$$

oder

$$2\sqrt{\pi t}\, H_i \sqrt{D_i} = A_i.$$

Durch Summierung über alle $i$ erhält man

$$2\sqrt{\pi t} \cdot \Sigma(H_i \sqrt{D_i}) = \Sigma A_i = A. \tag{21}$$

Formel (8), auf die Totalkurve angewendet, gibt

$$A = 2\sqrt{\pi t} \cdot \sqrt{D_{o,h}} \cdot H = 2\sqrt{\pi t} \cdot \sqrt{D_{o,h}} \cdot \Sigma H_i. \tag{22}$$

Aus (21) und (22) erhält man

$$\sqrt{D_{o,h}} \cdot \Sigma H_i = \Sigma(H_i \sqrt{D_i})$$

oder

$$\sqrt{D_{o,h}} = \frac{\Sigma(H_i\sqrt{D_i})}{\Sigma H_i} = \frac{\Sigma c_i}{\Sigma \frac{c_i}{\sqrt{D_i}}} \quad \text{[aus (17)]}.$$

Man erhält also für die aus (8) berechnete Diffusionskonstante die Formel

$$D_{o,h} = \left(\frac{\Sigma c_i}{\Sigma \frac{c_i}{\sqrt{D_i}}}\right)^2 \tag{23}$$

die einen Mittelwert der Diffusionskonstanten der Komponenten definiert[1]).

In ähnlicher Weise kann man, wie folgt, aus Formel (9) die Formel des Mittelwertes herleiten.

$$D_i t = \frac{m_{1\,i}}{4 H_i}$$

$$4t \cdot \Sigma H_i D_i = \Sigma m_{1\,i} = \Sigma \int_{-\infty}^{+\infty} |x| \cdot y_i \cdot dx =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} |x| (\Sigma y_i) \cdot dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |x| \cdot y \cdot dx = m_1 = 4 \cdot t \cdot D_{1,h} \cdot \Sigma H_i$$

$$D_{1,h} = \frac{\Sigma H_i D_i}{\Sigma H_i}$$

und endlich

$$D_{1,h} = \frac{\Sigma c_i \sqrt{D_i}}{\Sigma \frac{c_i}{\sqrt{D_i}}}. \tag{24}$$

Aus Formel (10) erhält man in ganz ähnlicher Weise

$$D_{1,0} = \left(\frac{\Sigma c_i \sqrt{D_i}}{\Sigma c_i}\right)^2. \tag{25}$$

Formel (11) gibt

$$D_{2,0} = \frac{\Sigma c_i D_i}{\Sigma c_i}. \tag{26}$$

Mit dieser Formel analog ist die von Lamm [1, S. 40] angegebene

$$2Dt = \frac{\int_0^\infty \sigma^2 f(\sigma)\, d\sigma}{\int_0^\infty f(\sigma)\, d\sigma}$$

wo $\sigma$ die „Dispersion" ist, und wo eine Verteilungsfunktion $\frac{dc}{d\sigma} = f(\sigma)$ angenommen wurde. Hier ist nämlich $\int_0^\infty f(\sigma) d\sigma = \Sigma c_i$ und $\sigma^2 = 2 D_i t$. Formel (12) gibt

$$D_{2,1} = \left(\frac{\Sigma c_i D_i}{\Sigma c_i \sqrt{D_i}}\right)^2, \tag{27}$$

[1]) Ich verdanke Dr. O. Quensel die Herleitung dieser Formel.

Formel (13) gibt

$$D_{n+2,n} = \frac{\Sigma c_i D_i^{\frac{n+2}{2}}}{\Sigma c_i D_i^{\frac{n}{2}}}. \qquad (28)$$

Formel (14a) und (14b) geben

$$D_{n+1,n} = \left( \frac{\Sigma c_i D_i^{\frac{n+1}{2}}}{\Sigma c_i D_i^{\frac{n}{2}}} \right)^2. \qquad (29)$$

Allgemein kann man sagen, daß, wenn man die Höhe der Diffusionskurve in einer Berechnung verwendet, man im Mittelwertsausdruck den Faktor $\Sigma \frac{c_i}{\sqrt{D_i}}$ erhält, und wenn man einen der $m_n$-Werte verwendet, den Faktor $\Sigma c_i D_i^{\frac{n}{2}}$. Die Faktoren haben im Mittelwertsausdruck dieselben Exponenten wie die entsprechenden Größen in der Diffusionskonstantenformel. So gibt z. B. Formel (15) den Mittelwert

$$D_{2,h} = \sqrt[3]{\left( \frac{\Sigma c_i D_i}{\Sigma \frac{c_i}{\sqrt{D_i}}} \right)^2}. \qquad (30)$$

Das pauzidisperse System geht in ein polydisperses über, wenn man den Komponentenkonzentrationen infinitesimale Bedeutung gibt. In den Formeln (23) bis (30) werden dann die Ausdrücke $\Sigma c_i D_i^p$ gegen $\int D^p \, dc$ ausgetauscht, wo die Integrierung über alle denkbaren Diffusionskonstanten ausgestreckt ist. Die Berechnung der Diffusionskonstanten, die von den Inflexionspunkten ausgehen, geben zwar definierte Mittelwerte, aber es ist nicht gelungen, einfache explizite Ausdrücke dafür herzuleiten.

Durch die Formeln (23) bis (30) bekommt man also Möglichkeiten, eine Mehrzahl verschiedener Mittelwerte zu berechnen. Man kann auch aus $m_n$-Werten mit nicht ganzzahligem $n$ Diffusionskonstanten berechnen, aber das hat kein praktisches Interesse.

Von besonderem Interesse sind die Formeln (23) und (26), da die beiden Formeln (8) und (11) von den hier angegebenen am häufigsten für Diffusionsberechnungen verwendet worden sind. Der Wert aus Formel (26), $D_{2,0}$, ist der einfachste Mittelwertsausdruck, den man erhält. Man könnte es Gewichtsmittel nennen. Die Berechnungsformel, die dafür verwendet wird, (11), ist prinzipiell dieselbe wie die, welche Lamm für „Normalanalysen" der Diffusionskurven verwendet hat ([1], S. 36; [2], S. 696). Lamm hat bewiesen, daß eine experimentelle Kurve eines polydispersen Materials immer einen „positiven Exzeß" zeigt, d. h. die experimentelle Kurve liegt in der Nähe der Achse höher als die entsprechende Normalkurve. Da die Höhe größer als normal ist, gibt die Formel (8) für $D$ einen niedrigeren Wert als den aus der Normalanalyse erhaltenen, das ist

$$D_{0,h} < D_{2,0}. \qquad (31)$$

Man kann diesen Satz auch einfach aus den Formeln (23) und (26) direkt beweisen. Der Quotient

$$\frac{D_{2,0}}{D_{0,h}} = \frac{\Sigma c_i D_i \cdot \left( \Sigma \frac{c_i}{\sqrt{D_i}} \right)^2}{(\Sigma c_i)^3}$$

gibt ein Maß für die Größe der Polydispersität. Es muß betont werden, daß für eine solche Berechnung eine hohe experimentelle Genauigkeit notwendig ist. Speziell ist die Lage der Basislinie von großer Bedeutung für die Berechnungen. Die Berechnungen von höheren $m_n$-Werten geben natürlich noch höhere Mittelwerte von $D$, aber die Genauigkeit wird so klein, daß es nicht ratsam ist, ihnen zu große Bedeutung zuzumessen.

Als Beispiel für die Berechnungen kann ein Diffusionsversuch von Klebereiweiß (Weizen der Saatzuchtanstalt Weibullsholm, Schweden, Typus S = standardvete) gelöst in 8 Proz. Natriumsalizylat (vgl. Mc Calla und Gralén [4]) dienen. Die experimentelle Kurve ist in Fig. 1 gegeben, wo die entsprechende Normalkurve mit kleinen Ringen angedeutet wird. Die experimentelle Kurve ist vollkommen symmetrisch. Die Be-

Fig. 1. Diffusionskurve von Klebereiweiß in 8 Proz. Natriumsalizylat. Abszisse: Abstand von der ursprünglichen Lage der Grenzfläche. Ordinate: Skalenstrichverschiebung. Maß in cm. Zeit: 246360 sek. nach dem Versuchsbeginn. Die kleinen Ringe liegen auf der entsprechenden Normalkurve.

rechnungen von $D$ aus verschiedenen Aufnahmen sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Diffusionskonstanten werden in der Einheit qcm/Sek. $\cdot 10^{-7}$ angegeben.

Tabelle I. Diffusionskonstantenberechnungen für Klebereiweiß.

| | Zeit (Sek.) | | |
|---|---|---|---|
| | 104 640 | 192 120 | 246 360 |
| $D_{0,h}$ | 3,72 | 3,71 | 3,69 |
| $D_{1,h}$ | 3,91 | 3,98 | 3,93 |
| $D_{2,0}$ | 4,28 | 4,47 | 4,42 |
| $D_{3,1}$ | 4,49 | 4,80 | 4,76 |
| $D_{4,2}$ | 4,52 | 5,02 | 4,93 |
| $D_{5,3}$ | 4,49 | 5,13 | 5,03 |
| $D_{6,4}$ | 4,39 | 5,08 | 5,04 |

Man bemerkt, daß je höhere $m_n$-Werte man für die Berechnung verwendet, desto mehr divergieren die Resultate von verschiedenen Aufnahmen. Die experimentellen Fehler werden nämlich bei diesen Berechnungen vergrößert. Als Mittelwert für den Quotient $\frac{D_{2,0}}{D_{0,h}}$ erhält man 1,18.

* * *

Lansing und Kraemer [3] haben gezeigt, wie man die Berechnung von verschiedenen Molekulargewichtsmittelwerten aus dem Sedimentationsgleichgewicht ausführen kann. Sie haben auch angegeben, wie die verschiedenen Mittelwerte eine Möglichkeit geben, die Polydispersität zu berechnen, und haben das speziell für eine angenommene logarithmische Verteilung der Molekulargewichte ausgeführt. Zwar weiß man nicht, ob eine solche Annahme jemals berechtigt ist, aber es kann doch von Interesse sein, die entsprechende Berechnung für die Diffusionskonstanten durchzuführen.

Lansing und Kraemer haben für ihre Berechnung folgende Verteilung angenommen

$$dw = \frac{W}{M_n \beta \sqrt{\pi}} \cdot e^{-y^2} \cdot dM \qquad (32)$$

wo

$$y = \frac{1}{\beta} \cdot \ln M/M_0 . \qquad (33)$$

Hierin ist $dw$ das Gewicht (welches der Konzentration $dc$ gleichgesetzt werden kann) des Materials, das ein Molekulargewicht zwischen $M$ und $M + dM$ hat, $W$ ist das Totalgewicht ($= c = \Sigma c_i$), $M_n$ ist das Zahlenmittelgewicht der Partikeln und $M_0$ das Molekulargewicht für das Maximum der Gewichtsverteilungskurve. $\beta$ ist der sogenannte „Nichteinheitlichkeitskoeffizient", der für ein monodisperses Material gleich 0 ist und dessen Größe die Uneinheitlichkeit des Materials angibt.

Für sphärische Partikel kann man den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Diffusionskonstante so schreiben

$$M = \frac{K_1}{D^3} \qquad (34)$$

wo $K_1$ eine Konstante ist. Dieselbe Formel gilt auch für andere Moleküle, wenn sie das gleiche Reibungsverhältnis, $f/f_0$, zeigen. Unter den Molekülen, wo das nicht der Fall ist, sind die Kettenmoleküle besonders interessant, die eine konstante Dicke, aber eine variierende, im Verhältnis zur Dicke beträchtliche Länge besitzen. Für diese kann man approximativ eine verallgemeinerte Gleichung

$$M = \frac{K_2}{D^\alpha} \qquad (35)$$

($K_2$ und $\alpha$ Konstanten) annehmen, wo $\alpha$ beträchtlich kleiner als 3 ist und für sehr dünne Moleküle dem Grenzwert 1 zustrebt. Für eine Reihe von Dinitrozellulosen, die aus derselben Ursprungszellulose nach verschieden weit gehendem alkalischem Abbau hergestellt worden waren und deren Molekulargewichte man durch Sedimentation und Diffusion in Azetonlösung bestimmte, wurde $\alpha = 1{,}2$ gefunden. Die Tabelle II zeigt die gute Übereinstimmung zwischen experimentell gefundenen und aus Formel (35) mit $\alpha = 1{,}2$ und $K_2 = 8 \cdot 10^5$ berechneten Werten.

Tabelle II. Molekulargewichte von Dinitrozellulosen.

| Nitrozellulose | $D$ | $M_{gef.}$ | $M_{ber.}$ |
|---|---|---|---|
| B I | 5,7 | 97 000 | 99 000 |
| C I | 7,9 | 70 000 | 67 000 |
| D | 12,8 | 38 300 | 37 500 |
| E | 12,2 | 38 400 | 39 800 |

Wenn man $M$ in den Formeln (32) und (33) durch $D$ nach Formel (35) ersetzt, erhält man

$$dw = \frac{W \cdot K_2 \cdot \alpha}{M_n D^{\alpha+1} \beta \sqrt{\pi}} \cdot e^{-y^2} \cdot dD$$

oder vereinfacht

$$dw = \frac{k_1}{\gamma \sqrt{\pi}} \cdot e^{-z^2} \cdot dD \qquad (36)$$

wo

$$z = \frac{1}{\gamma} \ln D/D_0' \qquad (37)$$

und

$$\gamma = \frac{\beta}{\alpha} . \qquad (38)$$

Hierin bedeutet $k_1$ eine Konstante, $D_0'$ ist die Diffusionskonstante für das Maximum der Diffusionskonstantenverteilungskurve, und $\gamma$ ist ein neuer „Nichteinheitlichkeitskoeffizient", der durch Gleichung (38) definiert wird. Die Gleichungen (36) und (37) können an und für sich eine Verteilung der Diffusionskonstanten definieren, ohne Berücksichtigung des Ausdrucks für den Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Molekulargröße.

Es kann gezeigt werden, daß unter diesen Voraussetzungen folgende Gleichungen gelten

$$\begin{aligned} D_{0,h} &= D_0' \cdot e^{\frac{3}{8}\gamma^2} \\ D_{1,h} &= D_0' \cdot e^{\frac{1}{2}\gamma^2} \\ D_{2,0} &= D_0' \cdot e^{\frac{3}{4}\gamma^2} \\ D_{n+2,n} &= D_0' \cdot e^{\frac{n+3}{4}\gamma^2} \\ D_{n+1,n} &= D_0' \cdot e^{\frac{2n+5}{8}\gamma^2}. \end{aligned} \qquad (39)$$

Aus je zwei von den Gleichungen (39) kann $\gamma$ und $D_0'$ berechnet werden. Für das oben genannte Verhältnis $D_{2,0}/D_{0,h}$, das als ein Maß der Polydispersität dienen kann, erhält man $e^{\frac{3}{8}\gamma^2}$. Der oben referierte Versuch an Klebereiweiß gibt, wenn man auf diese Art die Werte $D_{2,0}$ und $D_{0,h}$ für die Berechnung verwendet, $\gamma = 0{,}7$ und $D_0' = 3{,}13$. Die Tabelle III enthält eine Berechnung der Verteilung der Diffusionskonstanten aus den Gleichungen (36) und (37) mit diesen Werten von $\gamma$ und $D_0'$.

Tabelle III. Verteilung der Diffusionskonstanten von Klebereiweiß.

| $D$ | Proz. der Substanz |
|---|---|
| niedriger als 2 | 7 |
| 2—3 | 23 |
| 3—4 | 23 |
| 4—5 | 18 |
| 5—6 | 12 |
| 6—7 | 7 |
| 7 und höher | 10 |

Auch wenn die Annahme einer logarithmischen Verteilung nicht berechtigt ist, gibt die Berechnung doch eine Auffassung von der Größe der Polydispersität, die in diesem Falle sehr beträchtlich ist. Man bemerke, daß trotzdem die Abweichungen von der Normalform der Diffusionskurve (siehe Fig. 1) verhältnismäßig klein sind. Für eine genaue Polydispersitätsbestimmung ist also eine große Genauigkeit des Experimentes nötig. Doch scheint diese Methode der Polydispersitätsbestimmung neben der des Sedimentationsgleichgewichtes wertvolle Resultate geben zu können.

Der Ausdruck Polydispersität bezieht sich auf das Molekulargewicht. Um die Polydispersität aus Diffusionsexperimenten bestimmen zu können, muß man den Exponenten $\alpha$ der Gleichung (35) kennen. Die Grenzen der Werte von $\alpha$ (1 bis 3) sind doch ziemlich eng, und wenn man etwas über die Molekülform kennt, kann man einen Schätzungswert von $\alpha$ verwenden. Die Molekularpolydispersität tritt im Diffusionsexperimente mehr hervor, je kleiner $\alpha$ ist. Sphärische Moleküle (oder Moleküle mit gleichem $f/f_0$) verschiedener Größe geben kleinere Variationen in $D$ als langgestreckte Kettenmoleküle. Diffusionsexperimente als Methode der Polydispersitätsbestimmung werden also speziell für langgestreckte Moleküle (Fadenmoleküle) von Bedeutung sein.

Das allgemeine Problem, aus einer Diffusionskurve die ganze Verteilungsfunktion zu berechnen, kann wegen experimenteller Ungenauigkeiten nicht vollständig gelöst werden, aber die Berechnung verschiedener Diffusionskonstantenmittelwerte gibt die Möglichkeit zu einem besseren Einblick in das Polydispersitätsproblem.

## Zusammenfassung.

1. Es werden verschiedene Formeln gegeben für die Berechnung der Diffusionskonstanten aus den Kurven, die bei der Lamm'schen refraktometrischen Beobachtungsmethode erhalten werden.

2. Für ein polydisperses oder pauzidisperses System geben die verschiedenen Berechnungsmethoden verschiedene Mittelwerte, welche definiert sind und deren Bedeutung durch Formeln angegeben wird. Das Verhältnis

$$\frac{D_{2,0}}{D_{0,h}} = \frac{\Sigma c_i D_i \cdot \left(\Sigma \frac{c_i}{\sqrt{D_i}}\right)^2}{(\Sigma c_i)^3}$$

kann als Maß der Polydispersität mit Bezug auf die Diffusion dienen. Die Berechnungen werden durch ein Beispiel (Klebereiweiß) beleuchtet.

3. Die Berechnung der Mittelwerte und der Polydispersität unter Annahme einer logarithmischen Verteilung der Molekülgrößen wird durchgeführt. Ein Nichteinheitlichkeitskoeffizient $\gamma$ mit Bezug auf Diffusionskonstanten wird definiert und mit dem von Lansing und Kraemer angegebenen Koeffizienten $\beta$ verglichen. Das Verhältnis $D_{2,0}/D_{0,h}$ ist unter dieser Annahme gleich $e^{\frac{3}{8}\gamma^2}$.

4. Es wird gezeigt, daß Polydispersitätsbestimmungen durch Diffusionsmessungen speziell für langgestreckte Moleküle geeignet sind.

* * *

Der Verfasser spricht Herrn Prof. Dr. The Svedberg seinen Dank aus für die Gelegenheit, diese Untersuchung auszuführen, und für sein reges Interesse daran. Herrn Dozent Dr. O. Lamm und Herrn Dr. O. Quensel danke ich für wertvolle Ratschläge. Die Untersuchung wurde von „Rockefeller Foundation" und „Wenner-Gren'ska Samfundet" unterstützt. Die Beispiele ausgeführter Messungen entstammen Untersuchungen, die im Auftrage von AB Svenskt Konstsilke und Weibullsholms AB ausgeführt worden sind.

Schrifttum.

1. O. Lamm, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal. (IV) **10**, N:o 6 (1937).
2. O. Lamm, Die Methoden der Fermentforschung, herausgegeben von E. Bamann und K. Myrbäck (Leipzig 1940), 659.
3. W. D. Lansing und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 (1935).
4. A. G. Mc Calla und N. Gralén, Nature **146**, 60 (1940).
5. K. Pearson, Philos. Trans. Roy. Soc. London **185A**, 71 (1894).
6. The Svedberg, Kolloid-Z. **85**, 120 (1938).
7. O. Wiener, Ann. Physik, N. F. **49**, 105 (1893).

---

*Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln (Direktor: Prof. Dr. Wintgen).*

# Die Zusammensetzung der Ultrafiltrate von Elektrolytlösungen und Solen unter Wirkung des Siebeffekts der Kollodiummembranen.

*Von W. Hacker (Köln-Lindenthal).* (Eingegangen am 20. März 1941)

In einer vorhergehenden Mitteilung[1]) wurde die Konzentrationsänderung verdünnter Lösungen verschiedener Elektrolyte bei der Filtration durch Kollodiummembranen behandelt. Es ergab sich bei derselben Membran unter gleichen Versuchsbedingungen eine gut reproduzierbare Konzentrationszunahme der Lösungen auf dem Filter, also eine Siebwirkung der Kollodiummembranen. Diese war um so stärker bei sonst gleichen Bedingungen, je intensiver die Lösung gerührt wurde. Im folgenden sollen die rechnerischen Beziehungen zwischen der Konzentrationssteigerung der Lösung auf dem Filter und der Konzentration der einzelnen Filtratproben geprüft werden. Diese sind für die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des mizellaren Anteils von Solen von Bedeutung, wie am Schluß an einem Beispiel gezeigt werden soll. Der vorliegenden Untersuchung liegen dieselben Ultrafiltrationen von verdünnten HCl- und NaCl-Lösungen zugrunde wie der vorhergehenden. Bezüglich aller Einzelheiten sei daher auf diese verwiesen. Es ergab sich ein geradliniger Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit der Proben der Lösung auf dem Filter und dem Logarithmus des Volumens der Lösung im Moment der Entnahme der Proben, der auch theoretisch begründet wurde. Auch für die Abhängigkeit der Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeit der Filtratproben von dem Logarithmus des Lösungsvolumens auf dem Filter im Augenblick der Vollendung der Proben ergab sich eine Gerade, von der jedoch einige Werte am Anfang sehr auffällig und am Ende meist noch wahrnehmbar abwichen. Es wird nun versucht, die Filtratkurve zu berechnen.

Die Konzentrationszunahme der Lösung auf dem Filter erfolgt nach der Gleichung[2])

$$C = k \cdot V^{-a}, \tag{9}$$

worin $C$ die Konzentration des Elektrolyten in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter, $V$ das Volumen der Lösung, $a$ und $k$ Konstanten bedeuten. Für die spezifische Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter gilt

$$\varkappa = K \cdot V^{-a}, \tag{9a}$$

worin $K = k \cdot \Lambda$ zu setzen ist ($\Lambda$ = Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten).

Die Konzentration des Elektrolyten in einem differentialen Filtratteil $dV$ ergibt sich nach

$$\frac{dm}{dV} = C \cdot (1 - a). \tag{4a}$$

Darin ist $dm$ die mit dem Volumteil $dV$ durch das Filter gelangte Menge Grammäquivalente des Elektrolyten. Setzt man für $C$ den Wert aus

[1]) W. Hacker, Kolloid-Z. **94**, 11 (1941), im folgenden mit I bezeichnet.

[2]) Die Nummern der Gleichungen stammen bis (9a) aus I und werden hier mit (10) fortgesetzt.

(9) ein, so ergibt sich

$$c = \frac{dm}{dV} = k \cdot (1-a) \cdot V^{-a}$$

als Konzentration oder

$$\varkappa = K \cdot (1-a) \cdot V^{-a}$$

als spezifische Leitfähigkeit der Filtratmenge $dV$.

Die Konzentration einer endlichen Filtratmenge $v = V_{n-1} - V_n$ ist dann also

$$c_n' = \frac{1}{v} \int_{V_n}^{V_{(n-1)}} dm = \frac{k}{v}(1-a) \int_{V_n}^{V_{(n-1)}} V^{-a} \cdot dV = \frac{k}{v}\left(V_{n-1}^{(1-a)} - V_n^{(1-a)}\right) \qquad (10)$$

und entsprechend die spezifische Leitfähigkeit

$$\varkappa_n' = \frac{K}{v}\left(V_{n-1}^{(1-a)} - V_n^{(1-a)}\right). \qquad (10\,a)$$

Diese Ableitung gilt jedoch nur für den Fall, daß an der Unterseite der Membran während der Filtration verschwindend wenig von dem Filtrat hängen bleibt, das Filtrat also im Augenblick des Erscheinens an der Unterseite der Membran sofort vollständig in die Vorlage abläuft. Dies ist jedoch in der verwandten Zsigmondy'schen Apparatur nicht der Fall. Das Filter liegt auf der Siebplatte. Diese hat eine Dicke von mindestens 0,5 cm und eine freie Fläche von etwa 102 qcm; die Löcher in der Siebplatte sind Kanäle von der Länge 0,5 cm und etwa 1—1,5 mm Durchmesser. Es ist also die Möglichkeit gegeben, daß während der Filtration eine beträchtliche Menge Filtrat sowohl zwischen der Membran und der Siebplatte wie auch in den Kanälen und durch Adhäsion auch an der Unterseite der Siebplatte hängt. Die neu entstehenden Filtratmengen gelangen also zuerst einmal in diese an der Siebplatte befindliche ältere Filtratmenge, von der aus in derselben Geschwindigkeit, wie neues Filtrat gebildet wird, Teile in die Vorlage abtropfen. Dadurch gelangt also das Filtrat mit einer gewissen Verzögerung in die Vorlage. Außerdem entsteht die Frage, wie weit sich die neu hinzutretenden Filtratteile an der Siebplatte mit den schon dort vorhandenen mischen, bevor sie in die Vorlage gelangen. Es muß vermutet werden, daß durch den Grad der Vermischung außer der Verzögerung, mit der das Filtrat durch den Aufenthalt an der Siebplatte in die Vorlage gelangt, auch die Verteilung des Elektrolyten auf die einzelnen Filtratproben beeinflußt wird.

Da bei den in I geschilderten Versuchen die Apparatur niemals trocken verwandt wurde, stammte die im Augenblick des Versuchsbeginns an der Siebplatte befindliche Flüssigkeit entweder unmittelbar vom Ende eines vorhergehenden Versuchs oder hatte durch Diffusion ihre Konzentration mit der Lösung, die sich während einer Versuchspause auf dem Filter befand, ausgeglichen. Jedenfalls muß man annehmen, daß zu Beginn des Versuchs die Lösung an der Siebplatte eine wesentlich andere Konzentration hatte als die ersten Filtratteile, die durch die Membran traten. Damit ist die Abweichung der Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeit der ersten Filtratproben von der oben genannten Geraden gegeben. Daß diese Abweichung immer nach oben, also zu größeren Werten der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte, liegt daran, daß sich an der Siebplatte Lösung der hohen Endleitfähigkeit des Filtrats vom vorhergehenden Versuch befand, die außerdem gegebenenfalls in einer Versuchspause mit der auf dem Filter befindlichen Originallösung in Konzentrationsausgleich getreten war.

Es ergibt sich also die Aufgabe, unter Berücksichtigung dieses Flüssigkeitsvolumens an der Siebplatte die Konzentrationen bzw. die spezifischen Leitfähigkeiten der Filtratproben zu berechnen. Dabei müssen über den Grad der Vermischung der neu entstehenden Filtrate mit der schon vorhandenen Lösung an der Siebplatte bestimmte Annahmen gemacht werden. Den folgenden Berechnungen wurden die beiden extremen Annahmen des Ausbleibens jeder Vermischung und der sofortigen vollständigen Vermischung des neuen Filtrates mit der schon vorhandenen Lösung an der Siebplatte zugrunde gelegt. Es wird sich zeigen, daß durch diese beiden verschiedenen Annahmen nur für den Anfang der Filtration verschiedene Konzentrationen gleicher Filtratproben berechnet werden; für den größten Teil der Filtration stimmen die Werte überein.

### 1. Die spezifische Leitfähigkeit der Filtratproben beim Ausbleiben jeder Vermischung in der Lösung an der Siebplatte.

Die Flüssigkeit an der Siebplatte möge während der Filtration das konstante Volumen $V'$ haben. Bei Beginn einer Filtration wird also die gesamte schon vorher an der Siebplatte befindliche Flüssigkeit in die Vorlage abfließen, bevor das eigentliche Filtrat erscheint. Es wird also nur eine Verzögerung im Erscheinen der einzelnen Filtratproben in der Vorlage eintreten.

Das konstante Volumen einer Filtratprobe sei mit $v$ bezeichnet. Es sei $V' < v$. Die erste Füllung der Vorlage wird also die gesamten $V'$ ccm der vor Versuchsbeginn an der Siebplatte vorhandenen Lösung und außerdem $v—V'$ ccm neues Filtrat enthalten. Nach dem Überhebern (siehe I, Fig. 1 und Beschreibung S. 13) der ersten Füllung der Vorlage in das Leitfähigkeitsgefäß befindet sich also auf dem Filter das Volumen $V_1 = V_0—(v—V')$, worin $V_0$ das Anfangsvolumen der Lösung auf dem Filter bedeutet. Dieses Volumen $V_1$ gilt zugleich für den Anfang der Entstehung der zweiten Füllung der Vorlage. Nachdem diese zweite Füllung in das Leitfähigkeitsgefäß gelangt ist, befindet sich auf dem Filter das Volumen $V_2 \quad V_1—v \quad V_0—(v—V')—v = V_0 + V'—2\,v$. Allgemein gilt also für eine n-te Filtratprobe (Vorlagenfüllung) zu Beginn das Volumen $V_{n-1} = V_0 + V'—(n—1)\cdot v$ der Lösung auf dem Filter und am Ende $V_n = V_0 + V'—n\cdot v$. Auch für die Annahme $V' > v$ folgt dasselbe Ergebnis. Je nach der Größe von $V'$ bestehen außer der ersten Vorlagenfüllung weitere ganz oder zum Teil aus der Lösung, welche vor Beginn der Filtration sich an der Siebplatte befand. Da die Konzentration dieser Lösung nicht als bekannt gelten kann, ist es auch nicht möglich, die Konzentration derjenigen Vorlagenfüllungen zu berechnen, welche diese Lösung allein oder schon mit neuem Filtrat gemischt enthalten. Schließt man diese Vorlagenfüllungen aus, so berechnet sich die Konzentration für alle weiteren, die also wirkliche Filtratproben sind, nach (10)

$$c_{n'} = \frac{k}{v}\,[(V_0 + V' - (n-1)\,v)^{(1-a)} - c\,V_0 + V' - n\,v)^{(1-a)}] \tag{11}$$

und die spezifische Leitfähigkeit nach (10a)

$$\varkappa_{n'} = \frac{K}{v}\,[(V_0 + V' - (n-1)\,v)^{(1-a)} - c\,V_0 + V' - n\,v)^{(1-a)}]. \tag{11a}$$

Für die numerische Rechnung ergibt sich folgende Umformung als günstig. Es wird gesetzt $V_{n-1} = V_n + v$ und das Binom $(V_n + v)^{(1-a)}$ nach Newton entwickelt. Die binomische Reihe kann wegen der Kleinheit der folgenden mit dem dritten Gliede abgebrochen werden, und es ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit der Filtratproben, auf die die folgenden Berechnungen beschränkt werden sollen,

$$\varkappa_{n'} = \frac{K}{v}\,[(V_0 + V'- n\,v)^{-a} - \frac{a}{2}\,v\,(V_0 + V'- n\,v)^{-(1+a)}]. \tag{12}$$

Das zweite Glied in der Klammer ist, wie die numerische Rechnung ergibt, nur noch ein kleines Korrektionsglied, welches allerdings mit $n$ wächst. Es zeigt sich, die Gültigkeit der Gleichung vorausgesetzt, daß die Abhängigkeit des lg $\varkappa$ von lg $V_n$ nur solange annähernd geradlinig sein kann, wie das zweite Glied in der Klammer noch gegenüber dem ersten verhältnismäßig klein ist. Damit wäre auch die geringe Abweichung der letzten lg $\varkappa$-Werte von der Geraden geklärt (siehe I, Fig. 2a—e und 3a—e).

### 2. Die spezifische Leitfähigkeit der Filtratproben bei jederzeit vollständiger Durchmischung der Lösung an der Siebplatte.

Es wird zuerst die Konzentrationsänderung in der Lösung an der Siebplatte betrachtet. Zu einem bestimmten Zeitpunkt sei die Konzentration in dieser Lösung $\bar{c}$; dann sind in dem Volumen $V'$ der Lösung $\bar{c}\cdot V'$ Grammäquivalente enthalten. Mit der Volumenmenge $dv'$ an neuem Filtrat kommen hinzu $c\cdot dv'$ Grammäquivalente, während zur gleichen Zeit $\bar{c}\cdot dv'$ in die Vorlage ablaufen. Die neue Konzentration in der Lösung an der Siebplatte beträgt nach diesem Vorgang

$$\bar{c} + d\bar{c} = \frac{\bar{c}\cdot V'— \bar{c}\cdot dv' + c\cdot dv'}{V'}.$$

Eine einfache Umformung ergibt

$$\frac{\bar{c}}{V'} + \frac{d\bar{c}}{dv'} = \frac{c}{V'}.$$

Nach (4a) ist

$$c = k\cdot(1-a)\cdot V^{-a}.$$

Hierin ist, für einen bestimmten Zeitpunkt, bis zu dem $v'$ ccm filtriert worden sind, $V = V_0—v'$ zu setzen, also

$$\frac{\bar{c}}{V'} + \frac{d\bar{c}}{dv'} = \frac{k(1-a)}{V'}\,(V_0—v')^{-a}.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$\bar{c}\cdot e^{\frac{v'}{V'}} = \int^{*} k\,\frac{(1-a)}{V'}\,(V_0—v')^{-a}\cdot e^{\frac{v'}{V'}}\cdot dv' + p,$$

$p$ ist Integrationskonstante. Durch partielle Integration ergibt sich für das Integral

$$\int \frac{k(1-a)}{V'}(V_0-v')^{-a}\cdot e^{\frac{v'}{V'}} = k(1-a)\left[(V_0-v')^{-a} - aV'(V_0-v')^{-(1+a)}\right] e^{\frac{v'}{V'}} +$$

$$+\int a\cdot k(1-a)(1+a)V'\cdot(V_0-v')^{-(2+a)}\cdot e^{\frac{v'}{V'}}.$$

Die weitere Berechnung des Restintegrals würde Glieder ergeben, die bei der numerischen Rechnung keine Bedeutung mehr haben; es kann also vernachlässigt werden. Als endgültige Lösung der Differentialgleichung ergibt sich also

$$\bar{c} = k(1-a)\left[(V_0-v')^{-a} - a\cdot V'(V_0-v')^{-(1+a)}\right] + p\cdot e^{-\frac{v'}{V'}} \tag{13}$$

für die Konzentration und für die spezifische Leitfähigkeit der Lösung an der Siebplatte entsprechend

$$\bar{\varkappa} = K\cdot(1-a)\left[(V_0-v')^{-a} - aV'(V_0-v')^{-(1+a)}\right] + P\cdot e^{-\frac{v'}{V'}} \tag{13a}$$

$p$ und $P$ werden erhalten durch die Grenzbedingung, daß am Anfang des Versuchs, wenn $v' = 0$, $\bar{c} = c_0$ bzw. $\bar{\varkappa} = \varkappa_0$ sein muß. $c_0$ und $\varkappa_0$ sind die Konzentration und die spezifische Leitfähigkeit der Lösung an der Siebplatte vor Beginn des Versuchs. Es kann jetzt $v' = n\cdot v$, also gleich dem Gesamtvolumen der bis zu einer bestimmten Zeit entstandenen $n$ Filtratproben gesetzt werden. Dann ist $V_0 - v' = V_0 - n\cdot v = V_n$. Es ist klar, daß dieser $v_n$-Wert ein anderer ist als der in Gleichung (11), (11a) und (12).

Wenn nun zu Beginn des Entstehens der n-ten Filtratprobe die Lösung an der Siebplatte die Konzentration $\bar{c}_{n-1}$ hat, so sind darin $\bar{c}_{n-1}\cdot V'$ Grammäquivalente enthalten. Nachdem sich die n-te Filtratprobe gebildet hat, möge in der Lösung an der Siebplatte die Konzentration $\bar{c}_n$ herrschen; es sind dann also $\bar{c}_n\cdot V'$ Grammäquivalente darin enthalten. Die Änderung der Zahl der Grammäquivalente in der Lösung an der Siebplatte während des Entstehens der n-ten Filtratprobe beträgt also $(\bar{c}_n - \bar{c}_{n-1})\cdot V'$. Diese Menge stellt also jenen Teil der insgesamt während der Bildung der n-ten Filtratprobe durch das Filter getretenen Elektrolytmenge dar, der nicht in diese Filtratprobe gelangt ist. Nach (10) gingen in dieser Zeit insgesamt

$$m = c\cdot v = k\cdot\left(V_{n-1}^{(1-a)} - V_n^{(1-a)}\right)$$

Grammäquivalente durch das Filter. Es wird jetzt wieder $V_{n-1} = V_n + v$ gesetzt und die Binominalentwicklung an derselben Stelle wie bei Gleichung (11a) unterbrochen. Insgesamt ergibt sich jetzt die Anzahl Grammäquivalente $m'$, die wirklich in die Filtratprobe gelangt sind, zu

$$m' = v\cdot k(1-a)\left(V_n^{-a} - a\frac{v}{2}V_n^{-(1+a)}\right) - (\bar{c}_n - \bar{c}_{n-1})\cdot V'.$$

Für die Konzentration und die spezifische Leitfähigkeit der n-ten Filtratprobe ergeben sich also die Gleichungen

$$c_n' = k(1-a)\left(V_n^{-a} - a\cdot\frac{v}{2}V_n^{-(1+a)}\right) - (\bar{c}_n - \bar{c}_{n-1})\cdot\frac{V'}{v} \tag{14}$$

und

$$\varkappa_n' = K(1-a)\cdot\left(V_n^{-a} - a\frac{v}{2}V_n^{-(1+a)}\right) - (\bar{\varkappa}_n - \bar{\varkappa}_{n-1})\frac{V'}{v}. \tag{14a}$$

$\bar{c}_n$, $\bar{c}_{n-1}$, $\bar{\varkappa}_n$ und $\bar{\varkappa}_{n-1}$ können mit den Gleichungen (13) und (13a) berechnet werden, wenn darin $v' = n\cdot v$ gesetzt wird.

### 3. Die numerische Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit der Filtratproben.

Es soll hier nur die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit der Filtratproben behandelt werden, da ja diese Werte auch direkt gemessen wurden. $V_n$ in den Gleichungen (13a) und (14a) ergibt sich aus dem bekannten Anfangsvolumen der Lösung auf dem Filter $V_0 = 300{,}0$ ccm und dem ebenfalls bekannten Volumen $v$ und der Zahl $n$ der einzelnen Filtratproben. Die Konstanten $K$ und $a$ sind in I aus der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter bestimmt worden. Unbekannt sind $V'$, das Volumen der Lösung an der Siebplatte und $\bar{\varkappa}_0$, die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung zu Beginn des Versuchs. Die Glieder mit $V'$ in den Gleichungen (13a) und (14a) haben die Eigenschaft von kleinen Korrektionsgrößen, die die Wirkung des Volumens der Lösung an der Siebplatte darstellen. Die Wirkung der Größe $V'$ auf die be-

rechneten Leitfähigkeitswerte ist daher nicht sehr groß. Wie die Rechnung zeigen wird, treten nur verhältnismäßig kleine Änderungen der $\varkappa_n'$-Werte auf, wenn $V'$ auf das Doppelte und Mehrfache erhöht wird. Deshalb genügt es, für die Prüfung der gemessenen $\varkappa_n'$-Werte für $V'$ versuchsweise wahrscheinliche Schätzungswerte einzusetzen. Die Anfangswerte $\bar{\varkappa}_0$ der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung an der Siebplatte hängen davon ab, welche Lösung sich vor

Tabelle I. HCl 7/8. $v = 15{,}15$ ccm. Umdrehung des Rührers 33,7 pro Minute.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $V_n$ | $V' = 0$ | $V' = 5{,}0$ ccm | | | $V' = 10{,}0$ ccm | | | Gefunden | |
| | | | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | | |
| $n$ | | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | |
| 0 | 300,0 | | 4,320 | | | 4,320 | | | | |
| 1 | 284,9 | 4,115 | 4,127 | 4,179 | | 4,161 | 4,220 | | 4,194 | 4,170 |
| 2 | 269,7 | 4,127 | 4,134 | 4,125 | 4,124 | 4,135 | 4,144 | 4,120 | 4,114 | 4,118 |
| 3 | 254,6 | 4,140 | 4,142 | 4,137 | 4,135 | 4,140 | 4,137 | 4,132 | 4,118 | 4,120 |
| 4 | 239,4 | 4,154 | 4,156 | 4,149 | 4,150 | 4,152 | 4,146 | 4,146 | 4,126 | 4,123 |
| 5 | 224,3 | 4,168 | 4,171 | 4,163 | 4,162 | 4,166 | 4,159 | 4,160 | 4,141 | 4,143 |
| 6 | 209,1 | 4,186 | 4,188 | 4,180 | 4,180 | 4,183 | 4,175 | 4,172 | 4,156 | 4,157 |
| 7 | 194,0 | 4,200 | 4,203 | 4,195 | 4,195 | 4,197 | 4,191 | 4,190 | 4,176 | 4,175 |
| 8 | 178,8 | 4,219 | 4,222 | 4,213 | 4,210 | 4,216 | 4,206 | 4,209 | 4,193 | 4,196 |
| 9 | 163,7 | 4,238 | 4,242 | 4,231 | 4,234 | 4,235 | 4,225 | 4,227 | 4,214 | 4,216 |
| 10 | 148,5 | 4,261 | 4,265 | 4,253 | 4,256 | 4,257 | 4,246 | 4,246 | 4,236 | 4,239 |
| 11 | 133,4 | 4,284 | 4,289 | 4,276 | 4,277 | 4,280 | 4,269 | 4,269 | 4,260 | 4,265 |
| 12 | 118,2 | 4,311 | 4,316 | 4,302 | 4,305 | 4,306 | 4,294 | 4,292 | 4,283 | 4,290 |
| 13 | 103,1 | 4,342 | 4,348 | 4,331 | 4,333 | 4,336 | 4,322 | 4,321 | 4,314 | 4,315 |

Tabelle II. HCl 13/14. $v = 15{,}22$ ccm. Umdrehung des Rührers 118 pro Minute.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $V_n$ | $V' = 0$ | $V' = 5{,}0$ ccm | | | $V' = 10{,}0$ ccm | | | Gefunden | |
| | | | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | | |
| $n$ | | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | |
| 0 | 300,0 | | 4,360 | | | 4,360 | | | | |
| 1 | 284,8 | 4,079 | 4,095 | 4,166 | | 4,142 | 4,222 | | 4,209 | 4,192 |
| 2 | 269,6 | 4,093 | 4,097 | 4,092 | 4,088 | 4,105 | 4,117 | 4,084 | 4,115 | 4,105 |
| 3 | 254,3 | 4,109 | 4,112 | 4,104 | 4,105 | 4,109 | 4,106 | 4,099 | 4,111 | 4,105 |
| 4 | 239,1 | 4,124 | 4,127 | 4,119 | 4,120 | 4,123 | 4,115 | 4,114 | 4,118 | 4,116 |
| 5 | 223,9 | 4,142 | 4,145 | 4,136 | 4,135 | 4,139 | 4,131 | 4,130 | 4,136 | 4,132 |
| 6 | 208,7 | 4,160 | 4,163 | 4,154 | 4,155 | 4,157 | 4,148 | 4,148 | 4,150 | 4,149 |
| 7 | 193,5 | 4,180 | 4,184 | 4,173 | 4,172 | 4,177 | 4,167 | 4,168 | 4,170 | 4,170 |
| 8 | 178,2 | 4,202 | 4,206 | 4,195 | 4,195 | 4,198 | 4,188 | 4,188 | 4,196 | 4,194 |
| 9 | 163,0 | 4,224 | 4,229 | 4,216 | 4,218 | 4,221 | 4,209 | 4,210 | 4,217 | 4,214 |
| 10 | 147,8 | 4,250 | 4,256 | 4,241 | 4,241 | 4,246 | 4,234 | 4,235 | 4,246 | 4,241 |
| 11 | 132,6 | 4,278 | 4,284 | 4,269 | 4,270 | 4,274 | 4,260 | 4,261 | 4,275 | 4,270 |
| 12 | 117,4 | 4,311 | 4,318 | 4,300 | 4,299 | 4,306 | 4,290 | 4,290 | 4,306 | 4,304 |
| 13 | 102,1 | 4,348 | 4,356 | 4,336 | 4,335 | 4,342 | 4,324 | 4,323 | 4,341 | 4,348 |

Tabelle IIa.

| Nr. | Mit Vermischung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $V' = 5{,}0$ ccm | | $V' = 10{,}0$ ccm | |
| $n$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ |
| 0 | 0,010 | | 0,010 | |
| 1 | 3,888 | 2,804 | 3,192 | 1,989 |
| 2 | 4,087 | 4,208 | 3,897 | 3,630 |
| 3 | 4,112 | 4,101 | 4,064 | 3,999 |
| 4 | | | 4,113 | 4,092 |
| 5 | | | 4,134 | 4,128 |
| 6 | | | 4,157 | 4,145 |

Die weiteren Werte stimmen mit den entsprechenden der Tabelle II überein.

Tabelle IIb.

| Nr. | Mit Vermischung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $V' = 5{,}0$ ccm | | $V' = 10{,}0$ ccm | |
| $n$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ |
| 0 | 4,610 | | 4,610 | |
| 1 | 4,107 | 4,244 | 4,196 | 4,351 |
| 2 | 4,097 | 4,096 | 4,117 | 4,145 |
| 4 | | | 4,112 | 4,112 |
| 5 | | | 4,123 | 4,117 |

Die weiteren Werte stimmen mit den entsprechenden der Tabelle II überein.

Tabelle III. HCl 17/18. $v = 15{,}19$ ccm. Umdrehung des Rührers 178 pro Minute.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $V_n$ | $V' = 0$ | $V' = 5{,}0$ ccm | | | $V' = 10{,}0$ ccm | | | Gefunden | |
| | | | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | | |
| $n$ | | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\bar{\varkappa}_n \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | $\varkappa_n' \cdot 10^4$ | |
| 0 | 300,0 | | 4,400 | | | 4,400 | | | | |
| 1 | 284,8 | 4,045 | 4,070 | 4,154 | | 4,129 | 4,223 | | 4,236 | 4,200 |
| 2 | 269,6 | 4,066 | 4,070 | 4,066 | 4,061 | 4,080 | 4,098 | 4,055 | 4,128 | 4,111 |
| 3 | 254,4 | 4,082 | 4,085 | 4,077 | 4,077 | 4,084 | 4,079 | 4,072 | 4,122 | 4,113 |
| 4 | 239,2 | 4,101 | 4,104 | 4,096 | 4,096 | 4,099 | 4,091 | 4,088 | 4,129 | 4,121 |
| 5 | 224,1 | 4,119 | 4,122 | 4,115 | 4,115 | 4,116 | 4,108 | 4,106 | 4,145 | 4,140 |
| 6 | 208,9 | 4,138 | 4,142 | 4,131 | 4,131 | 4,135 | 4,125 | 4,125 | 4,163 | 4,158 |
| 7 | 193,7 | 4,160 | 4,164 | 4,153 | 4,153 | 4,157 | 4,146 | 4,147 | 4,171 | 4,178 |
| 8 | 178,5 | 4,183 | 4,188 | 4,175 | 4,175 | 4,179 | 4,169 | 4,167 | 4,206 | 4,205 |
| 9 | 163,3 | 4,208 | 4,213 | 4,200 | 4,200 | 4,204 | 4,192 | 4,192 | 4,228 | 4,226 |
| 10 | 148,1 | 4,235 | 4,241 | 4,226 | 4,227 | 4,231 | 4,217 | 4,217 | 4,257 | 4,251 |
| 11 | 132,9 | 4,268 | 4,273 | 4,257 | 4,259 | 4,262 | 4,248 | 4,247 | 4,284 | 4,286 |
| 12 | 117,7 | 4,302 | 4,309 | 4,290 | 4,293 | 4,296 | 4,280 | 4,279 | 4,318 | 4,320 |
| 13 | 102,5 | 4,342 | 4,350 | 4,328 | 4,330 | 4,335 | 4,316 | 4,342 | 4,354 | 4,358 |

Beginn eines Versuchs auf dem Filter befunden hat bzw. ultrafiltriert wurde. Bei der Berechnung der Werte der Tabellen I—III und V—VII wurden für $\bar{\varkappa}_0$ Zahlen eingesetzt, die nahe bei den Endwerten für $\bar{\varkappa}_n$, also $\bar{\varkappa}_{13}$ lagen. Außerdem wurde für den Versuch HCl 13/14 (Tabelle II) $\bar{\varkappa}_0 = 0{,}010 \cdot 10^{-4}$ (dest. Wasser) und $4{,}610 \cdot 10^{-4}$ gesetzt und in den Tabellen IIa und IIb gezeigt, wie sich dadurch die Anfangswerte für $\varkappa_n'$ ändern. Die in den Tabellen I—III und V—VII behandelten Versuche HCl 7/8, 13/14 und 17/18, NaCl 12/13, 17/19 und 20/21 sind dieselben, die auch in I in den Fig. 2a—c und 3a—c bzw. 4a—c und 5a—c dargestellt wurden. Die Tabellen I—III und V—VII sind in der gleichen Weise geordnet. Spalte 1 enthält die Nummer $n$ der Filtratproben. In Spalte 2 befindet sich $V_n = V_0 - n \cdot v$, welches, wie Gleichung (12) zeigt, nicht für die Berechnung der $\varkappa_n'$-Werte „ohne Vermischung" (Spalten 6 und 9) gilt. Die $\varkappa_n'$-Werte in Spalte 3 sind unter der Annahme $V' = 0$ nach Gleichung (10a) berechnet. Die Spalten 4 und 7 zeigen die spezifische Leitfähigkeit der Lösung an der Siebplatte nach Entstehen der Filtratproben der gleichen Nummer $n$. Die unter der Annahme vollständiger Durchmischung der Lösung an der Siebplatte berechneten spezifischen Leitfähigkeiten der Filtratproben für die beiden Fälle $V' = 5{,}0$ und $V' = 10$ ccm zeigen die Spalten 5 und 8. Die entsprechenden Werte für die Annahme vollständig ausbleibender Vermischung befinden sich in den Spalten 6 und 9. Sie beginnen bei $n = 2$, weil die erste Filtratprobe mit der Lösung an der Siebplatte vom Beginn des Versuchs vermischt ist und deshalb Gleichung (12) nicht zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit verwandt werden kann. In den Spalten 10—11 bzw. 12 befinden sich die bei zwei oder drei aufeinander folgenden Filtrationen unter gleichen Bedingungen gefundenen $\varkappa_n'$-Werte. Allgemein gilt, daß die für dasselbe $V'$ „mit Vermischung" und „ohne Vermischung" berechneten $\varkappa_n'$-Werte, abgesehen von den Anfangswerten, übereinstimmen. Die Übereinstimmung beginnt bei um so höherem $n$, je größer der Unterschied der angenommenen $\bar{\varkappa}_0$-Werte von den schließlich übereinstimmenden $\varkappa_n'$-Werten der beiden Reihen und je größer $V'$ ist (Tabelle IIa und IIb).

### HCl-Versuche.

Die Tabelle I zeigt für die Versuchsgruppe HCl 7/8, daß sämtliche berechneten $\varkappa_n'$-Werte größer sind als die gefundenen für dasselbe $n$, während aus Tabelle III hervorgeht, daß die berechneten $\varkappa_n'$-Werte kleiner sind als die entsprechenden gefundenen für die Versuchsgruppe HCl 17/18. Bei HCl 13/14 (Tabelle II) liegen die gefundenen und berechneten $\varkappa_n'$-Werte nahe beieinander. Die Übereinstimmung ist am besten bei den unter der Annahme $V' = 5{,}0$ ccm berechneten $\varkappa_n'$-Werten. Die Fig. 1—3 zeigen die soeben besprochenen Ergebnisse in der bisher üblichen Darstellung, indem lg $\varkappa_n$ gegen lg $V_n$ aufgetragen wurde. Je größer $V'$ angenommen wird, um so tiefer liegen die Geraden, die sich durch den Hauptteil der Punkte ziehen lassen. Die ausgezogenen Geraden sind die gefundenen (siehe Fig. 2a—c und 3a—c in I). In Fig. 2 stimmt die gefundene Gerade mit der für $V' = 5{,}0$ ccm berechneten überein. Der starke Abfall der Punkte am Anfang für die Berechnung „mit Vermischung" stimmt grundsätzlich mit

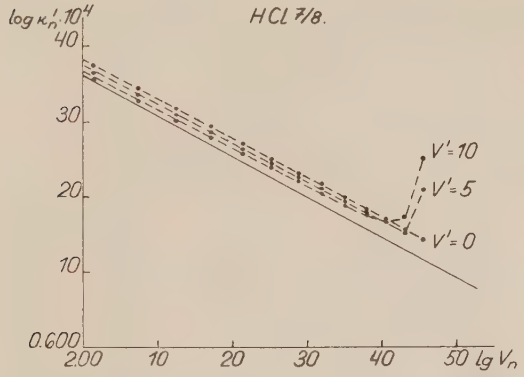



Fig. 1

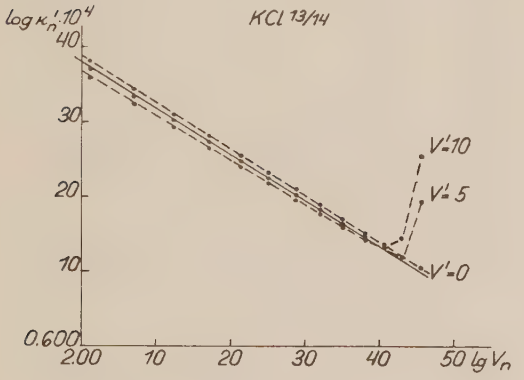



Fig. 2

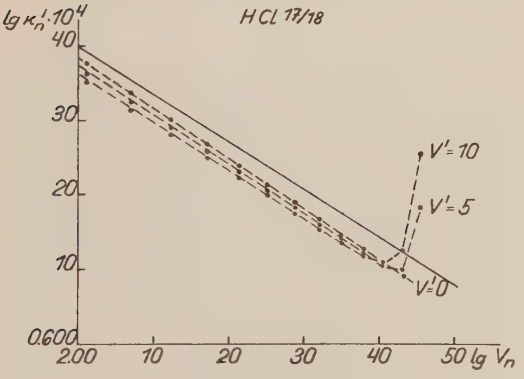



Fig. 3

dem sich ebenfalls meist auf zwei, höchstens auf drei Punkte erstreckenden gefundenen (hier nicht gezeichnet) überein. Für die Berechnung „ohne Vermischung" würde nur der erste Punkt von der Geraden abweichen. Es scheint also tatsächlich eine Durchmischung der Lösung an der Siebplatte wenigstens bis zu einem bestimmten Grade stattzufinden. Das ist auch erklärlich, wenn man bedenkt, daß das neu entstehende Filtrat immer wegen höherer Konzentration eine größere Dichte als das vorhergehende haben muß. Die meist sichtbare geringe Abweichung des letzten Punktes nach unten zeigt die geringe Wirkung der Korrektionsglieder in den Gleichungen. Immerhin bleibt aber der Unterschied zwischen der mit $V' = 0$ berechneten Geraden und den übrigen deutlich. Die drei genauer angeführten Beispiele der HCl-Versuchsgruppen geben nun das allgemein mit den HCl-Lösungen erhaltene Bild. Beginnend mit HCl 4/6 bei der kleinsten Umdrehungszahl der Rührers nimmt die Abweichung der berechneten Geraden von den gefundenen nach höheren Werten ab. Bei den Versuchsgruppen HCl 11/12, 13/14 und 15/16 liegt nahezu vollständige Übereinstimmung der mit $V' = 5{,}0$ ccm berechneten Geraden mit der gefundenen vor, also bei einer Umdrehungszahl des Rührers zwischen 89 und 145 pro Minute. Bei den Versuchsgruppen HCl 17/18 und 19/24 weichen die berechneten Geraden von den gefundenen mit der Umdrehungszahl des Rührers zunehmend nach kleineren Werten ab. Der Grund für dieses Ergebnis kann nicht in den für die Berechnung gewählten $V'$-Werten liegen. Die Tabellen I—III zeigen, wie diese die $\varkappa_n'$-Werte beeinflussen. Durch die Wahl anderer $V'$-Werte würde sich keine bessere Übereinstimmung der Geraden in den genannten Fällen ergeben; die Neigung der berechneten Geraden würde vor allem bei größeren $V'$-Werten zunehmend von der der gefundenen Geraden abweichen. Dagegen scheint für die Wahl $V' = 5{,}0$ ccm die Übereinstimmung der Geraden bei einer mittleren Umdrehungszahl des Rührers zu sprechen, wie auch die Tatsache, daß die mit $V' = 5{,}0$ ccm berechneten Geraden wenigstens in der Richtung am besten mit den gefundenen übereinstimmen. Die genannten Abweichungen liegen außerhalb der normalen Fehlergrenzen für Leitfähigkeitsmessungen. Es könnten nun grobe Falschmessungen (siehe die NaCl-Versuche im folgenden) durch fehlerhafte Gefäßkonstanten der Leitfähigkeitsgefäße, also des Gefäßes im unteren Apparatteil (siehe I, Fig. 1) oder des Pipettengefäßes, mit dem die Proben der Lösung auf dem Filter gemessen wurden, vermutet werden. Diese Annahme ist jedoch bei den HCl-Versuchen nicht haltbar. Nach den Erfahrungen bei den NaCl-Versuchen wurde während der Ausführung der HCl-Versuche die Konstante des Meßgefäßes für das Filtrat nach jeder Versuchsgruppe geprüft; auch eine Prüfung der Konstanten des Pipettengefäßes wurde wiederholt vorgenommen, und zwar wurde in beiden Gefäßen die-

selbe 0,001 normale KCl-Lösung verwandt. Die Änderungen der Gefäßkonstanten betrugen höchstens $\pm 2$ pro Mille und wurden berücksichtigt. Man könnte nun versuchen, die Abweichung der berechneten $\varkappa_n'$-Werte von den gefundenen nach größeren Werten bei den Versuchen HCl 4/6 usw. mit verhältnismäßig kleiner Umdrehungszahl des Rührers durch die Annahme zu erklären, daß die sich bei völlig ruhender Flüssigkeit in nächster Nähe der Membranoberfläche bildende Konzentrationserhöhung (siehe I, S. 24) nicht dauernd vollständig in der Lösung auf dem Filter zerteilt wird, so daß ein kleiner Teil des Elektrolyts weder zur Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter noch zu der des Filtrats beiträgt. Diese Erklärung versagt jedoch bei den Versuchen mit sehr großer Rührwirkung (HCl 17/18 und 19/24), bei denen die Abweichungen in der umgekehrten Richtung liegen. Man müßte jetzt eine an Elektrolyt verarmte Schicht an der Membranoberfläche annehmen. Das ist jedoch nicht möglich, weil dann die übrige Lösung auf dem Filter ein höheres spezifisches Gewicht haben müßte als die Schicht an der Membran, wodurch ein sofortiger Konzentrationsausgleich durch Strömung eintreten müßte.

Es wurden nun noch aus der Änderung des Volumens und der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter und aus der spezifischen Leitfähigkeit der einzelnen Filtratproben die durch das Filter gegangenen Grammäquivalente HCl berechnet; diese beiden Werte, $G$ und $G'$ genannt, können bei den Versuchen, bei denen sich die berechneten und gefundenen Geraden nicht decken, nicht übereinstimmen. Die Berechnung wurde meist mit der vierten Filtratprobe begonnen. Als Volumen der Lösung an der Siebplatte wurde $V' = 5{,}0$ ccm angenommen. Es sei gleich bemerkt, daß durch die Wahl anderer Werte für $V'$, wie z. B. 10,0 ccm oder 0, die Ergebnisse nicht wesentlich verändert werden. Eine Durchmischung der Lösung an der Siebplatte wurde nicht berücksichtigt, da sich ja gezeigt hat, daß dadurch der Hauptteil der $\varkappa_n'$-Werte nicht verändert wird. Die insgesamt in den 10 Filtratproben 4—13 enthaltenen Grammäquivalente HCl ergeben sich durch die Gleichung

$$G' = \sum_{4}^{13} \varkappa_n' \cdot \frac{v}{\Lambda}, \qquad (15)$$

worin $v$ und $\Lambda$ die schon früher genannten Bedeutungen, mittleres Volumen einer Filtratprobe und Äquivalentleitfähigkeit der Salzsäure, haben. In dem Augenblick, in dem die vierte Filtratprobe beginnt durch die Membran zu filtrieren, hat die Lösung auf dem Filter das Volumen $V_3 = V_0 + V' - 3v$ und nach Durchtritt der 13-ten Filtratprobe das Volumen $V_{13} = V_0$

Tabelle IV.

| HCl Nr. | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $G \cdot 10^4$ | 1,513 | 1,364[1]) | 1,522 | 1,512 | 1,512 | 1,506 | 1,520 | 1,516 | 1,517 |
| $G' \cdot 10^4$ | 1,504 | 1,356 | 1,512 | 1,508 | 1,508 | 1,496 | 1,515 | 1,514 | 1,511 |
| $(G-G') \cdot 10^4$ | 0,009 | 0,008 | 0,010 | 0,004 | 0,004 | 0,010 | 0,005 | 0,002 | 0,006 |
| $\frac{G-G'}{G}$ % | 0,59 | 0,59 | 0,66 | 0,26 | 0,26 | 0,66 | 0,33 | 0,13 | 0,40 |
| $G_R \cdot 10^4$ | 0,044 | 0,044 | 0,046 | 0,058 | 0,058 | 0,059 | 0,061 | 0,065 | 0,064 |
| $\frac{G-G'}{G_R}$ % | 20,5 | 18,2 | 21,7 | 6,9 | 6,9 | 16,9 | 8,2 | 3,08 | 9,48 |
| Mittlere Umdrehung | | 16,1 | | 33,7 | | 58,8 | | 89,0 | |

| HCl Nr. | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19/22 | 20/23 | 21/24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $G \cdot 10^4$ | 1,516 | 1,516 | 1,515 | 1,359[1]) | 1,511 | 1,506 | 1,531 | 1,529 | 1,524 |
| $G' \cdot 10^4$ | 1,517 | 1,516 | 1,515 | 1,361 | 1,522 | 1,512 | 1,554 | 1,543 | 1,539 |
| $(G-G') \cdot 10^4$ | —0,001 | 0,000 | 0,000 | —0,002 | —0,011 | —0,006 | —0,023 | —0,014 | —0,015 |
| $\frac{G-G'}{G}$ % | —0,07 | 0,00 | 0,00 | —0,15 | —0,73 | —0,40 | —1,50 | —0,92 | —0,99 |
| $G_R \cdot 10^4$ | 0,066 | 0,073 | 0,066 | 0,065 | 0,062 | 0,069 | 0,075 | 0,074 | 0,075 |
| $\frac{G-G'}{G_R}$ % | —1,52 | 0,00 | 0,00 | —3,08 | —17,7 | —8,7 | —30,7 | —18,9 | —20,0 |
| Mittlere Umdrehung | 118 | | 145 | | 178 | | 211 | | |

[1]) Hier wurde mit Ausschluß der 4 ersten Filtratteile gerechnet.

$+ V' - 13\,v$. Die Zahl der Grammäquivalente HCl, welche mit der 4-ten bis 13-ten Filtratprobe durch das Filter getreten sind, ergibt sich also zu

$$G = \frac{(V_3 \cdot \varkappa_3 - V_{13} \cdot \varkappa_{13})}{A}. \qquad (16)$$

Mit dem immer gleichen Anfangsvolumen $V_0 = 300{,}0$ ccm und dem bei jedem Versuch ermittelten mittleren Volumen einer Filtratportion $v$ konnten $V_3$ und $V_{13}$ berechnet werden. Die Werte $\varkappa_3$ und $\varkappa_{13}$ ergaben sich dann aus der Geraden, welche die Abhängigkeit von lg $\varkappa_n$ und lg $V_n$ für die Lösung auf dem Filter zeigt (siehe I, Fig. 2a—c und 3a—c). Die Tabelle IV zeigt in der zweiten und dritten Horizontalspalte die Werte $G$ und $G'$. Es zeigt sich gemäß den Ergebnissen bei der Berechnung der Filtratgeraden, daß $G$—$G'$ bei den Versuchen mit kleiner Umdrehungszahl des Rührers positiv ist, bei HCl 13/14 und 15/16 (außer HCl 16) sehr klein und bei den Versuchen mit der höchsten Umdrehungszahl negativ wird. Die prozentuale Abweichung der $G'$-Werte von $G$ ist, wie Spalte 5 zeigt, gering, außer der letzten Versuchsgruppe. Von dieser abgesehen, betragen die Grammäquivalente $G$—$G'$ soviel, wie in 0,1 bis 1,1 ccm einer 0,001 normalen HCl-Lösung enthalten sind, während etwa 200 ccm filtriert wurden. Es wurden ferner die Grammäquivalente $G_R$ berechnet, welche während der Filtration der Filtratproben 4—13 vom Filter zurückgehalten wurden; sie wurden berechnet durch die Gleichung

$$G_R = (V_3 - V_{13})\frac{\varkappa_3}{A} - G. \qquad (17)$$

Der prozentuale Anteil der Differenz $G$—$G'$ an $G_R$ ist bedeutend größer als an $G$, wie Spalte 7 zeigt.

### NaCl-Versuche.

Bei dem Vergleich der bei den NaCl-Versuchen erhaltenen $\varkappa_n'$-Werte mit den in der oben beschriebenen Weise berechneten ergab sich, daß die gemessenen Werte durch einen groben Fehler der Konstanten des Leitfähigkeitsgefäßes im Apparat (I, Fig. 1) gefälscht sein mußten. Eine experimentelle Feststellung dieses Fehlers war nicht mehr möglich, weil nach Beendigung der NaCl-Versuche, die zeitlich vor den HCl-Versuchen ausgeführt wurden, bei einigen Veränderungen an dem unteren Teil des Filtrationsapparates auch die Konstante des Leitfähigkeitsgefäßes verändert wurde. Jedoch ergaben die Filtrationen der NaCl-Lösungen ohne Rührung (I, Tab. IX), NaCl 1/2, die vermutliche Größe des Fehlers. Es zeigte sich, daß die spezifischen Leitfähigkeiten der Filtratproben zwar untereinander konstant, aber größer waren als die spezifische Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter, und zwar um etwa 1,5 Proz. Es ergibt sich für diese Erscheinung keine andere Erklärung, als daß die spezifischen Leitfähigkeiten der Filtratproben zu hoch gemessen wurden. Das Fett des Hahnes 1, der bei der Abänderung des Apparates tiefer gelegt wurde, kann, wie das bei ähnlichen Anordnungen häufig beobachtet wurde, durch kapillare Bewegung längs der Gefäßwände an die Elektroden gelangt sein und die Gefäßkonstante verändert haben. Auf diese Fehlermöglichkeit wurde, wie schon bei den HCl-Versuchen beschrieben, durch häufige Kontrolle der Gefäßkonstanten geachtet. Es wurden nun sämtliche $\varkappa_n'$-Werte der NaCl-Versuche mit dem Faktor $\frac{1}{1{,}015} = 0{,}985$ umgerechnet. Der Inhalt der Tabellen V—VIII braucht hier nicht mehr genau erörtert zu werden, nachdem dies schon bei der Besprechung der HCl-Versuche geschehen ist. Es ist zu beachten, daß bei den NaCl-Versuchen die spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen bedeutend geringer waren als die der HCl-Lösungen und auch die Änderungen der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter und der Filtratproben mit dem Verlauf der Filtration sich weniger stark erwiesen. Deshalb wirken hier die unvermeidlichen Fehler der Messungen bedeutend stärker, und das ist auch der Grund, weshalb die Abweichungen der berechneten und gefundenen $\varkappa_n'$-Werte wie auch die ($G$—$G'$)-Werte keinen eindeutigen Gang in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl des Rührers zeigen wie bei den HCl-Versuchen. Die Werte $\frac{G-G'}{G}$ Proz. (Tab. VIII) liegen auch hier mit Ausnahme der letzten Versuchsgruppe unter 1, die Mehrzahl sogar unter 0,5. Bei der höchsten Umdrehungszahl des Rührers (nahe bei 200) zeigen sich wie bei den HCl-Versuchen bedeutendere Abweichungen sowohl der berechneten und gefundenen $\varkappa_n'$-Werte (Tab. VII) wie auch der $G$- und $G'$-Werte. Hier scheinen durch die hohe Umdrehungszahl des Rührers besondere Störungen bewirkt zu werden.

Die Siebwirkung der Membranen bei der Ultrafiltration von Solen. Bei der Ultrafiltration von Solen ergibt sich die Notwendigkeit, aus der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der Filtratproben auf die Konzentration des intermizellaren Elektrolyts im unveränderten Sol zurückzuschließen. Hierbei ist jedoch keineswegs ein so einfacher Verlauf der lg $\varkappa_n'$/lg $V_n$-Kurve zu

Tabelle V. NaCl 12/13. $v = 15{,}38$ ccm. Umdrehungszahl des Rührers 88,3 pro Minute.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $V_n$ | $V' = 0$ | $V' = 5{,}0$ ccm | | | $V' = 10{,}0$ ccm | | | Gefunden | |
| | | | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | | |
| $n$ | | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\overline{\varkappa n} \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\overline{\varkappa n} \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | |
| 0 | 300,0 | | 1,260 | | | 1,260 | | | | |
| 1 | 284,6 | 1,194 | 1,198 | 1,214 | | 1,209 | 1,227 | | 1,306 | 1,220 |
| 2 | 269,2 | 1,197 | 1,198 | 1,197 | 1,196 | 1,200 | 1,203 | 1,195 | 1,213 | 1,192 |
| 3 | 253,9 | 1,201 | 1,202 | 1,200 | 1,199 | 1,202 | 1,200 | 1,198 | 1,201 | 1,191 |
| 4 | 238,5 | 1,204 | 1,205 | 1,203 | 1,203 | 1,204 | 1,203 | 1,202 | 1,200 | 1,192 |
| 5 | 223,1 | 1,208 | 1,209 | 1,207 | 1,207 | 1,207 | 1,206 | 1,205 | 1,201 | 1,196 |
| 6 | 207,7 | 1,211 | 1,212 | 1,210 | 1,211 | 1,210 | 1,209 | 1,210 | 1,202 | 1,200 |
| 7 | 192,3 | 1,216 | 1,217 | 1,214 | 1,215 | 1,215 | 1,213 | 1,213 | 1,208 | 1,206 |
| 8 | 177,0 | 1,221 | 1,221 | 1,220 | 1,219 | 1,220 | 1,218 | 1,218 | 1,211 | 1,212 |
| 9 | 161,6 | 1,225 | 1,226 | 1,223 | 1,224 | 1,224 | 1,222 | 1,222 | 1,215 | 1,213 |
| 10 | 146,2 | 1,231 | 1,232 | 1,229 | 1,228 | 1,230 | 1,227 | 1,227 | 1,221 | 1,219 |
| 11 | 130,8 | 1,237 | 1,238 | 1,235 | 1,235 | 1,236 | 1,233 | 1,233 | 1,226 | 1,226 |
| 12 | 115,4 | 1,243 | 1,244 | 1,241 | 1,242 | 1,242 | 1,239 | 1,239 | 1,232 | 1,232 |
| 13 | 100,1 | 1,251 | 1,253 | 1,248 | 1,249 | 1,250 | 1,246 | 1,246 | 1,235 | 1,236 |

Tabelle VI. NaCl 17/19. $v = 15{,}44$ ccm. Umdrehungszahl des Rührers 151 pro Minute.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $V_n$ | $V' = 0$ ccm | $V' = 5{,}0$ ccm | | | $V' = 10{,}0$ ccm | | | Gefunden | | |
| | | | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | | | |
| $n$ | | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\overline{\varkappa n} \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\overline{\varkappa n} \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | | |
| 0 | 300,0 | | 1,275 | | | 1,275 | | | | | |
| 1 | 284,6 | 1,179 | 1,185 | 1,208 | | 1,203 | 1,226 | | 1,281 | 1,246 | 1,220 |
| 2 | 269,1 | 1,187 | 1,186 | 1,185 | 1,183 | 1,188 | 1,195 | 1,180 | 1,212 | 1,196 | 1,192 |
| 3 | 253,7 | 1,189 | 1,190 | 1,188 | 1,188 | 1,189 | 1,188 | 1,186 | 1,202 | 1,193 | 1,192 |
| 4 | 238,2 | 1,193 | 1,194 | 1,192 | 1,191 | 1,192 | 1,191 | 1,190 | 1,201 | 1,196 | 1,195 |
| 5 | 222,8 | 1,197 | 1,197 | 1,196 | 1,196 | 1,196 | 1,194 | 1,194 | 1,204 | 1,199 | 1,196 |
| 6 | 207,4 | 1,202 | 1,203 | 1,200 | 1,200 | 1,202 | 1,198 | 1,198 | 1,209 | 1,204 | 1,203 |
| 7 | 191,9 | 1,208 | 1,209 | 1,206 | 1,206 | 1,207 | 1,205 | 1,204 | 1,210 | 1,210 | 1,208 |
| 8 | 176,5 | 1,213 | 1,214 | 1,211 | 1,211 | 1,212 | 1,210 | 1,209 | 1,218 | 1,214 | 1,214 |
| 9 | 161,0 | 1,220 | 1,221 | 1,218 | 1,218 | 1,219 | 1,215 | 1,215 | 1,226 | 1,221 | 1,220 |
| 10 | 145,6 | 1,226 | 1,228 | 1,224 | 1,223 | 1,225 | 1,222 | 1,222 | 1,232 | 1,230 | 1,228 |
| 11 | 130,2 | 1,234 | 1,235 | 1,232 | 1,231 | 1,232 | 1,229 | 1,229 | 1,240 | 1,237 | 1,236 |
| 12 | 114,7 | 1,243 | 1,245 | 1,240 | 1,240 | 1,242 | 1,237 | 1,237 | 1,246 | 1,246 | 1,243 |
| 13 | 99,3 | 1,252 | 1,254 | 1,249 | 1,249 | 1,251 | 1,246 | 1,246 | 1,255 | 1,251 | 1,249 |

Tabelle VII. NaCl 20/21. $v = 15{,}42$ ccm. Umdrehungszahl des Rührers 199 pro Minute.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $V_n$ | $V' = 0$ | $V' = 5{,}0$ ccm | | | $V' = 10{,}0$ ccm | | | Gefunden | |
| | | | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | Mit Vermischung | | Ohne Verm. | | |
| $n$ | | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\overline{\varkappa n} \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\overline{\varkappa n} \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | $\varkappa n' \cdot 10^4$ | |
| 0 | 300,0 | | 1,275 | | | 1,275 | | | | |
| 1 | 284,6 | 1,164 | 1,170 | 1,198 | | 1,188 | 1,220 | | 1,285 | 1,211 |
| 2 | 269,2 | 1,172 | 1,169 | 1,172 | 1,169 | 1,172 | 1,182 | 1,166 | 1,200 | 1,185 |
| 3 | 253,7 | 1,174 | 1,174 | 1,172 | 1,171 | 1,174 | 1,173 | 1,170 | 1,192 | 1,187 |
| 4 | 238,3 | 1,177 | 1,178 | 1,176 | 1,176 | 1,177 | 1,175 | 1,175 | 1,189 | 1,190 |
| 5 | 222,9 | 1,183 | 1,184 | 1,181 | 1,181 | 1,182 | 1,180 | 1,179 | 1,193 | 1,193 |
| 6 | 207,5 | 1,188 | 1,189 | 1,186 | 1,187 | 1,187 | 1,185 | 1,185 | 1,199 | 1,199 |
| 7 | 192,1 | 1,195 | 1,196 | 1,193 | 1,192 | 1,194 | 1,190 | 1,190 | 1,206 | 1,204 |
| 8 | 176,6 | 1,200 | 1,202 | 1,198 | 1,199 | 1,199 | 1,197 | 1,197 | 1,212 | 1,211 |
| 9 | 161,2 | 1,208 | 1,209 | 1,206 | 1,205 | 1,207 | 1,203 | 1,203 | 1,217 | 1,215 |
| 10 | 145,8 | 1,216 | 1,217 | 1,213 | 1,213 | 1,214 | 1,211 | 1,210 | 1,226 | 1,224 |
| 11 | 130,4 | 1,224 | 1,226 | 1,221 | 1,221 | 1,223 | 1,219 | 1,218 | 1,236 | 1,233 |
| 12 | 115,0 | 1,234 | 1,236 | 1,231 | 1,231 | 1,233 | 1,228 | 1,227 | 1,242 | 1,239 |
| 13 | 99,5 | 1,244 | 1,247 | 1,240 | 1,242 | 1,242 | 1,238 | 1,238 | — | — |

Tabelle VIII.

| NaCl Nr. | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $G \cdot 10^4$ | 1,392 | 1,394 | 1,407 | 1,388 | 1,385 | 1,322 | 1,366 | 1,366 | 1,366 |
| $G' \cdot 10^4$ | 1,403 | 1,397 | 1,410 | 1,392 | 1,382 | 1,322 | 1,354 | 1,353 | 1,354 |
| $(G - G') \cdot 10^4$ | —0,011 | —0,003 | —0,003 | —0,004 | +0,003 | 0,000 | +0,012 | +0,013 | +0,012 |
| $\frac{G-G'}{G}$ % | —0,79 | —0,22 | —0,21 | —0,29 | +0,22 | 0,00 | +0,89 | +0,95 | +0,89 |
| $G_R \cdot 10^4$ | 0,028 | 0,021 | 0,020 | 0,022 | 0,071 | 0,070 | 0,085 | 0,085 | 0,085 |
| $\frac{G-G'}{G_R}$ % | —39,3 | —14,3 | —15,0 | —18,2 | +4,23 | 0,00 | +14,1 | +15,5 | +14,1 |
| Mittlere Umdrehung | 9,9 | | | | 29,8 | | 55,2 | | |

| NaCl Nr. | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $G \cdot 10^4$ | 1,361 | 1,361 | 1,407 | 1,377 | 1,385 | 1,377 | 1,353 | 1,349 | 1,352 | 1,337 |
| $G' \cdot 10^4$ | 1,351 | 1,349 | 1,408 | 1,377 | 1,383 | 1,383 | 1,358 | 1,351 | 1,209 | 1,195 |
| $(G - G') \cdot 10^4$ | +0,010 | +0,012 | —0,001 | 0,000 | +0,002 | —0,006 | —0,005 | —0,002 | +0,143 | +0,142 |
| $\frac{G-G'}{G}$ % | +0,73 | +0,88 | —0,07 | 0,00 | +0,14 | —0,44 | —0,37 | —0,15 | +10,6 | +10,6 |
| $G_R \cdot 10^4$ | 0,098 | 0,098 | 0,115 | 0,112 | 0,112 | 0,129 | 0,126 | 0,123 | 0,147 | 0,114 |
| $\frac{G-G'}{G_R}$ % | +10,2 | +12,3 | —0,87 | 0,00 | +1,79 | —4,65 | —3,97 | —1,63 | —97,3 | 125 |
| Mittlere Umdrehung | 88,3 | | 120 | | | 151 | | | 199 | |

erwarten wie bei der Filtration reiner Lösungen von Kristalloidelektrolyten, weil außer dem Siebeffekt der Membran noch die Wirkung des Donnan-Gleichgewichts vorhanden sein muß. Wie R. Wintgen[3]) für Ultrafiltrationen von $Fe_2O_3$-Solen durch Kollodiumsäckchen zeigte, läßt sich die spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrates aus den potentiometrisch bestimmten Aktivitäten der Wasserstoff- und Chlorionen im Sol berechnen, wenn das Donnan-Gleichgewicht berücksichtigt wird. Bei der sehr langsam erfolgenden Ultrafiltration durch Kollodiumsäckchen im Apparat von Wintgen und Hacker ohne Rührung ist ein meßbarer Siebeffekt für Kristalloidelektrolyte nicht zu erwarten. Hier erscheint also die Wirkung des Donnan-Gleichgewichts allein, wobei, wie auch im folgenden, vorausgesetzt wird, daß keine Änderungen in der Verteilung des Kristalloidelektrolytgehaltes zwischen intermizellarer Flüssigkeit und mizellarem Anteil wie auch in der elektrischen Ladung und Beweglichkeit der Mizellionen durch die Ultrafiltration eintreten. Bei der Ultrafiltration im Apparat nach Zsigmondy mit Rührung ist eine gemeinsame Wirkung von Siebeffekt und Donnan-Gleichgewicht vorauszusehen. Wenn die Ultrafiltration bei diesem Verfahren auch bedeutend schneller erfolgt als durch Kollodiumsäckchen, so gibt die dauernd mit der Membran in Berührung befindliche Flüssigkeitsmenge an der Siebplatte Gelegenheit zu einer wenigstens teilweisen Einstellung des Donnan-Gleichgewichts. Die Wirkung des Donnan-Gleichgewichts muß mit dem Verlauf der Ultrafiltration zunehmen, da ja die Konzentration des mizellaren Anteils im Sol dauernd ansteigt. Man könnte daran denken, die gemeinsame Wirkung des Siebeffekts und des Donnan-Gleichgewichts z. B. in Gleichung (4a) durch eine Größe $b$ an Stelle von $a$ darzustellen, die bei überwiegendem Siebeffekt negativ, bei überwiegender Donnan-Wirkung jedoch positiv einzusetzen wäre. Jedoch kann diese Größe $b$ nicht wie $a$ allgemein als konstant gelten. $a$ ist, wie gezeigt wurde (I, S. 27), zwar von der Konzentration der Elektrolytlösungen abhängig; eine Änderung von $a$ würde aber erst bei Konzentrationsänderungen auftreten, wie sie bei einer Ultrafiltration nicht vorkommen. Die Konzentrationsverteilung des Kristalloidelektrolyts zwischen Sol und Ultrafiltrat, wie sie durch das Donnan-Gleichgewicht bewirkt wird, ist aber um so empfindlicher gegen eine Konzentrationsänderung des mizellaren Anteils, je größer das Verhältnis der Konzentration des mizellaren Anteils zu der des Kristalloidelektrolyten ist. $b$ kann also allgemein nur für eine kurze Dauer während der Ultrafiltration als konstant angesehen werden. Dadurch muß natürlich die Form

[3]) R. Wintgen, Kolloid-Z. 93, 257 (1940).

der lg $\varkappa_n'$/lg $V_n$-Kurve des Filtrats beeinflußt werden. Jedenfalls muß, wenn die Wirkung des Donnan-Gleichgewichts die des Siebeffekts überwiegt, die Konzentration der intermizellaren Flüssigkeit im Sol auf dem Filter und damit auch die Konzentration und spezifische Leitfähigkeit der Ultrafiltratproben während der Ultrafiltration abnehmen[4]). Man kann also aus dem Verlauf der Filtratkurve beurteilen, ob vorwiegend der Siebeffekt oder das Donnan-Gleichgewicht wirksam war.

Es wurde ein Eisenoxydsol in dem beschriebenen Apparat zweimal ultrafiltriert, welches nach der Vorschrift von Sorum[5]) mit nachfolgender Dialyse hergestellt war. Das Sol war mehrere Monate alt. Seine Zusammensetzung war nicht bestimmt worden. Als intermizellarer Elektrolyt kam nur HCl in Frage. Die Messungen führte Jürgen-Lohmann aus. Es wurden je 300,0 ccm Sol verwandt und davon beim ersten Versuch 231,4 ccm, beim zweiten 230,3 ccm in je 13 Filtratproben ultrafiltriert. Die Mittelwerte der einzelnen Filtratproben betrugen also beim ersten Versuch 17,80 ccm, beim zweiten 17,72 ccm. Die Umdrehungszahl des Rührers betrug 99,6 pro Minute beim ersten und 79,0 beim zweiten Versuch. Die Ergebnisse zeigt Fig. 4; dort sind wieder die Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeiten des Sols und der 13 Ultrafiltratproben gegen die Logarithmen der Volumina des Sols auf dem Filter aufgetragen. Den lg $\varkappa_n'$-Werten wurden lg $V_n$-Werte zugeordnet, die sich unter Annahme $V' = 5{,}0$ ccm aus $V_n = V_0 + V' - n \cdot v$ ergaben. Die Filtratkurve des ersten Versuchs zeigt am Anfang einen Auswascheffekt, der damit erklärt ist, daß vorher eine Salzsäurelösung von der spezifischen Leitfähigkeit $1{,}491 \cdot 10^{-4}$ ultrafiltriert wurde, während die spezifische Leitfähigkeit des Originalsols $\varkappa_s = 2{,}322 \cdot 10^{-4}$ betrug. Außerdem liegt die Filtratkurve etwas tiefer und die Solkurve etwas höher als beim zweiten Versuch, wozu der Grund in der höheren Umdrehungszahl des Rührers beim ersten Versuch liegen dürfte, wodurch auch ein größerer Siebeffekt bewirkt werden muß. Beim zweiten Versuch, der unmittelbar hinter dem ersten vorgenommen wurde, zeigt die Filtratkurve am Anfang den von der Filtration der reinen Elektrolytlösungen her bekannten Verlauf. Der geradlinige Anstieg vom 2-ten bis zum 8-ten Wert zeigt offenbar, daß hier der Siebeffekt die Wirkung des Donnan-Gleichgewichts wesentlich überwog.

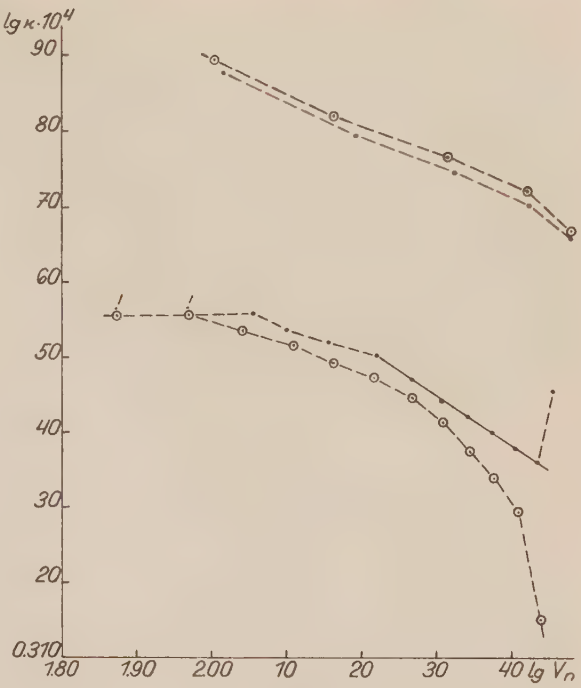



Fig. 4. Eisenoxydsol.
Versuch 1: ⊙ Mittlere Umdrehung des Rührers 99,6 pro Minute. Versuch 2: • Mittlere Umdrehung des Rührers 79,0 pro Minute.
⊙! Übereinstimmung von 1 und 2.

Vom neunten Wert ab wird die Kurve flacher und mit dem 11-ten Wert wird sie horizontal. Es scheint die Annahme berechtigt zu sein, daß mit dem Flacherwerden der Kurve die Wirkung des Donnan-Gleichgewichts sich steigend bemerkbar macht, bis sie in dem horizontalen Gebiet dem Siebeffekt gerade gleichwertig geworden ist. Auch beim ersten Versuch wird dieser konstante Wert von $\varkappa_n'$ erreicht. Die Versuche konnten wegen der Verringerung des Solvolumens auf dem Filter nicht weiter fortgesetzt werden. Die konstanten Werte der spezifischen Leitfähigkeit der Ultrafiltratproben scheinen also einem Maximum der Filtratkurve zu entsprechen, welches durch die beiden entgegengesetzten Wirkungen des Siebeffekts und des Donnan-Gleichgewichts bewirkt wird. An dieser Stelle müßte also, wenn diese Annahme richtig ist, das Ultrafiltrat gleich der wirklichen intermizellaren Flüssigkeit in dem auf dem Filter befindlichen Solrest sein. Subtrahiert man also von dem letzten Leitfähigkeitswert der Solkurve den konstanten Wert der Ultrafiltratleitfähigkeit, so müßte sich die spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils ergeben. Man findet für Versuch 1

$$2{,}451 \cdot 10^{-4} - 2{,}267 \cdot 10^{-4} = 0{,}184 \cdot 10^{-4},$$

[4]) R. Wintgen, loc. cit. S. 276.
[5]) C. H. Sorum, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1263 (1928).

für Versuch 2

$$2{,}441 \cdot 10^{-4} - 2{,}267 \cdot 10^{-4} = 0{,}174 \cdot 10^{-4}.$$

Nimmt man an, daß die spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils proportional der Konzentration bei der Volumabnahme des Sols gestiegen sei, so kann man die spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils im Originalsol, $\varkappa_m$, berechnen mit Hilfe des Anfangsvolumens des Sols 300,0 ccm und der bei den beiden Versuchen den Endwerten der spezifischen Leitfähigkeit des Sols entsprechenden Solvolumina 100,5 und 103,5 ccm. Es ergibt sich für Versuch 1

$$\varkappa_m = 0{,}184 \cdot \frac{100{,}5}{300{,}0} \cdot 10^{-4} = 0{,}062 \cdot 10^{-4}$$

für Versuch 2

$$\varkappa_m = 0{,}174 \cdot \frac{103{,}5}{300{,}0} \cdot 10^{-4} = 0{,}060 \cdot 10^{-4}.$$

Ein anderer Weg zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit des mizellaren Anteils des Sols würde sich wie folgt ergeben. Der geradlinige erste Teil der Ultrafiltratkurve von Versuch 2 scheint darauf hinzudeuten, daß hier ein Gesetz wirkt, wie es durch Gleichung (4a) ausgedrückt ist, wobei die Konstante $a$ durch eine Größe $b$, die nicht genau definiert ist, ersetzt werden muß. Es würde sich dann analog zu Gleichung (12) die Beziehung

$$\varkappa_n' = K(1-b)\left(V_n^{-b} - \frac{b}{2} v \cdot V_n^{-(1+b)}\right)$$

ergeben. Da der Anstieg des betrachteten Teiles der Filtratkurve offenbar sehr gut geradlinig ist, kann das zweite Glied in der Klammer keine große Wirkung haben, so daß es vernachlässigt werden kann. Es gilt dann

$$\lg \varkappa_n' = \lg K(1-b) - b \lg V_n.$$

Die Konstanten $K(1-b)$ und $b$ können aus dem Verlauf des geraden Teils der Ultrafiltratkurve berechnet werden. Es ergibt sich $b = 0{,}0668$ und $K = 3{,}38$. Jetzt kann mit der Gleichung (9a) analogen Beziehung

$$\varkappa = K \cdot V^{-b}$$

die spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils $\varkappa_i$ für das Volumen $V = 300{,}0$ ccm, also für das Originalsol berechnet werden. Es ergibt sich $\varkappa_i = 2{,}307 \cdot 10^{-4}$ und daher $\varkappa_m = \varkappa_s - \varkappa_i = 2{,}322 \cdot 10^{-4} - 2{,}307 \cdot 10^{-4} = 0{,}015 \cdot 10^{-4}$, also ein von dem obigen sehr abweichender Wert. Es muß jedoch betont werden, daß in diese Art der Berechnung durch die nicht genau bestimmbare Größe des Volumens an der Siebplatte, $V'$, eine große Unsicherheit hineinkommt. Ordnet man nämlich den $\lg \varkappa_n'$-Werten der Ultrafiltratproben $\lg V_n$-Werte zu, die sich aus $V_n = V_0 + V' - n \cdot v = 300{,}0 + 10{,}0 - n \cdot v$ ergeben, setzt man also $V' = 10{,}0$, so erhält man ebenfalls einen noch gut geradlinigen Anstieg des ersten Teils der Filtratkurve. Jetzt ergibt sich aber $b = 0{,}0656$ und $K = 3{,}12$. Die Berechnung auf dem gleichen Wege wie oben ergibt dann $\varkappa_i = 2{,}146 \cdot 10^{-4}$ und damit $\varkappa_m = 0{,}176 \cdot 10^{-4}$, also eine sehr große Abweichung von dem oben mit $V' = 5{,}0$ ccm gefundenen Wert. Diese Art der Berechnung von $\varkappa_i$ und $\varkappa_m$ scheitert also an der Unsicherheit über den Wert von $V'$.

## Zusammenfassung.

Es wurden Beziehungen für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit der einzelnen Filtratproben bei der Filtration von verdünnten Elektrolytlösungen durch Kollodiumfilter abgeleitet. Die Abweichungen der berechneten Werte von den gefundenen für HCl- und NaCl-Lösungen liegen zum größten Teil innerhalb 1 Proz., zum Teil unter 0,5 Proz.

An dem Beispiel der Ultrafiltration eines Eisenoxydsols wurde der Gang der spezifischen Leitfähigkeit der Ultrafiltratproben während der Ultrafiltration durch gemeinsame Wirkung des Donnan-Gleichgewichts und des Siebeffekts erklärt und die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit des mizellaren Anteils im Sol erörtert.

*Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.*

# Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei Azetylzellulose.

*Von M. Takei und H. Erbring (Leipzig).* (Eingegangen am 21. März [illegible])

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde von den Verfassern über dielektrische Untersuchungen an Azetylzellulose berichtet[1]). Gegenstand vorliegender Mitteilung ist eine nähere Betrachtung des viskosimetrischen Verhaltens der dabei untersuchten Azetylzelluloselösungen.

1. Eine der typischsten Eigenschaften der Lösungen lyophiler Kolloide ist bekanntlich die extreme Konzentrationsabhängigkeit ihrer Viskosität. Die Bestimmung der Viskosität kolloider Lösungen als Funktion der Konzentration des dispergierten Stoffes ist daher wiederholt zur Kennzeichnung der betreffenden Kolloide benutzt worden. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Lösungen natürlicher Hochpolymerer, wie Zellulose und ihrer Derivate, Kautschuk, Eiweißstoffe u. a., des weiteren, und zwar insbesondere in neuerer Zeit, um Lösungen synthetischer organischer Hochpolymerer. Auch Azetylzellulose, die zur Kolloidgruppe natürlicher Hochpolymerer gehört, ist ausgezeichnet durch starke Viskositätsänderung ihrer Lösungen im Bereiche kleiner Konzentrationen — wobei der Grad der Viskositätszunahme selbst je nach dem Lösungsmittel verschieden ist. So haben wir z. B. bei unseren Messungen Viskositätswerte bei Lösungen mit weniger als 10 Proz. Azetylzellulose erhalten, die den $10^3$-fachen Wert gegenüber dem des reinen Lösungsmittels einnehmen. Augenscheinlich gemacht wird dieser ausgeprägte Viskositätsverlauf durch Fig. 1. Es sind hier die $\eta_{rel}$-Werte gegen $c$ aufgetragen. Die Messungen sind durchgeführt im Höppler-Viskosimeter in Verbindung mit dem Ultrathermostaten (Meßtemp. 20° C). Die Bestimmungen der Dichte wurden pyknometrisch ausgeführt.

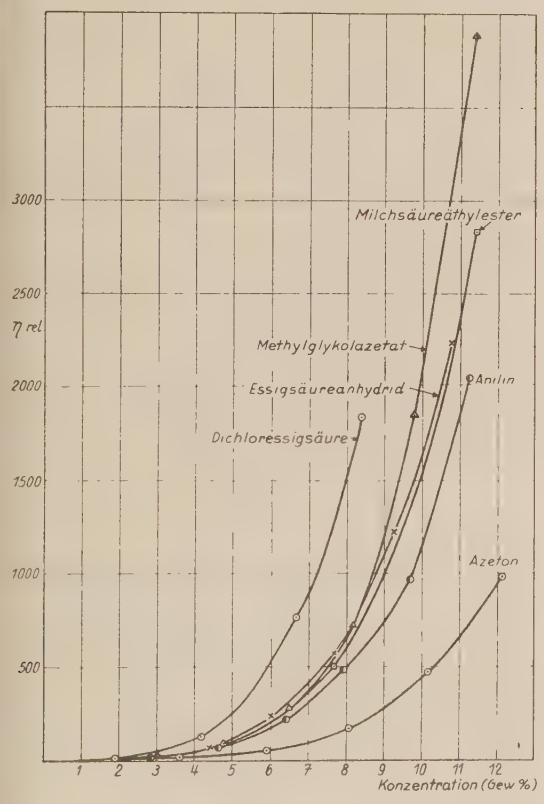



Fig. 1

2. Die Ermittlung des Konzentrationsverlaufs des Viskosität ist heute eine der wichtigsten Methoden geworden zum Studium Hochpolymerer in Lösung. Ausgangspunkt für die Beschreibung dieser Viskositätsbeziehung ist die bekannte, von Einstein[2]) auf Grund hydrodynamischer Überlegungen entwickelte Beziehung:

$$\eta_c = \eta_0 \left(1 + 2{,}5 \frac{\varphi}{V}\right) = \eta_0 (1 + 2{,}5\, c) \qquad (1)$$

$$\frac{\eta_c}{\eta_0} = \eta_{rel} = 1 + 2{,}5\, c\,, \qquad (1a)$$

wobei $\eta_c$ = Viskosität bei der Konzentration $c$, $\eta_0$ = Viskosität des reinen Lösungsmittels, $\varphi$ = Gesamtvolumen der dispergierten Phase, $V$ = Gesamtvolumen der Lösung und $c$ = Volumkonzentration der Lösung in ccm Gelöstes pro 100 ccm Lösung bedeuten. $\frac{\eta_c}{\eta_0}$ wird als relative Viskosität bezeichnet. Voraussetzung für die Gültigkeit obiger Beziehung ist, daß die Lösung starre kugelförmige Teilchen enthält, die groß gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels und klein gegenüber den Dimensionen des Meßapparates sind. Weiterhin muß die Konzentration der Lösung niedrig genug sein, so daß eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen zu vernachlässigen ist.

[1]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **94**, 312 (1941).

[2]) A. Einstein, Ann. Physik (4) **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911); Kolloid-Z. **27**, 137 (1920).

Schließlich muß die Strömung so langsam verlaufen, daß Turbulenzen nicht auftreten und Trägheitskräfte vernachlässigt werden können.

Wenn man in einer Flüssigkeit wenige starre Kugeln suspendiert, so steigt nach (1) der Viskositätskoeffizient um einen Bruchteil, der dem 2,5fachen Wert des Gesamtvolumens der suspendierten Kugeln entspricht. Hierbei ist es gleichgültig, ob dieses Volumen von vielen kleinen oder wenigen großen Kugelteilchen eingenommen wird, da die Teilchengröße selbst in (1) nicht eingeht. Nun ist jedoch bekannt, daß kolloide Lösungen Konzentrationsfunktionen ihrer Viskosität aufweisen, die in der Regel steiler verlaufen, als nach (1) zu erwarten ist. Dies trifft vor allem zu bei den Lösungen natürlicher wie synthetischer Hochpolymerer. Außerdem ist bei diesen Stoffen die Viskosität eine Funktion des Molekulargewichtes bzw. der Teilchengröße.

Um diesen Abweichungen Rechnung zu tragen, die im wesentlichen auf Volumvermehrung des gelösten Stoffes infolge Solvatation oder auf Teilchengestalt und damit auf Nichtzutreffen der Voraussetzungen für (1) zurückzuführen sind, liegen im Schrifttum eine Reihe von Vorschlägen vor, dem wahren Verlauf der $\eta_{rel}$—$c_v$-Kurve z. B. durch Einführung höherer $c_v$-Potenzen gerecht zu werden. Es sei in diesem Zusammenhang u. a. auf die Arbeiten von Bredée und de Booys[3]) sowie auf das kürzlich erschienene Buch von H. Mark[4]) verwiesen, wo die verschiedenen Vorschläge, die zur Aufstellung solcher empirischer oder halbempirischer Formeln für die Konzentrationswirkung auf die Viskosität geführt haben, zusammenfassend Berücksichtigung gefunden haben. Es kann deshalb hier auf eine Wiederholung verzichtet werden. Hervorgehoben sei, daß eine formelmäßige Erfassung der Viskositäts-Konzentrationsfunktion bei Hochpolymeren eine wesentliche Vereinfachung in der Betrachtung bedeutet, nicht zuletzt, da es hierdurch möglich wird, die verschiedenen Sole durch nur eine oder zwei Stoffkonstanten weitgehend und ausreichend zu charakterisieren. Es wurde daher versucht, auch die vorliegenden Ergebnisse an Hand einiger vorgeschlagener Gleichungen wiederzugeben. Hierbei sind die Gleichungen von Arrhenius, Bredée und de Booys sowie Heß und Philippoff zur näheren Diskussion herangezogen worden.

3. Bei Solen natürlicher Hochpolymerer ist aus dem Schrifttum bekannt, daß die Arrhenius'sche Gleichung

$$\log \eta_{rel} = k \cdot c_v \qquad (2)$$

die Ergebnisse nicht befriedigend wiedergibt. Die $k$-Werte sinken vielmehr mit steigender Konzentration. Auch unsere $k$-Werte nach Arrhenius zeigen einen ähnlichen Gang (siehe Tabelle I). Bredée und de Booys[5]) haben daher eine empirische Korrektionsformel für die $k$-Werte der Arrhenius'schen Formel vorgeschlagen:

$$\left.\begin{aligned} \log \eta_{rel} &= k \cdot c_v \\ k \cdot c_v &= k' \cdot c_v \,(1 + c_v + 0{,}1\, k' c_v)^{A-1}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Die nichtkonstanten $k'$-Werte der Arrhenius'schen Formel werden dabei durch geeignete Wahl der $A$-Potenz in konstant werdende $k$-Werte transformiert. Für Kugelkolloide ist hierbei $A = 0$, für Fibrillarkolloide nimmt $A$ einen Wert an größer als 0. $A$ gilt als Maß der „Gestrecktheit" der Teilchen und nimmt mit abnehmender Teilchenlänge kleinere Werte an. Bei Anwendung der Gleichung (3) auf eine große Zahl untersuchter Systeme wird gefunden, daß bei natürlichen Hochpolymeren $A$ ungefähr gleich 3 ist.

Unsere Ergebnisse werden durch Gleichung (3) gut wiedergegeben (Tabelle I). Die $k$-Werte zeigen bei allen untersuchten Lösungsmitteln eine gute Konstanz. Bezüglich der $A$-Werte lassen sich die untersuchten Systeme deutlich in zwei Gruppen einteilen. Bei den Lösungsmitteln Dichloressigsäure, Anilin, Essigsäureanhydrid besitzt $A$ einen Wert $> 3$, bei Methylglykolazetat, Milchsäureäthylester, Azeton einen Wert $< 3$. Diese Erscheinung ist von Bedeutung, und wir werden später hierauf nochmals zurückkommen.

Von Philippoff und Heß[6]) ist für die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei organischen Hochpolymeren eine 8. Potenz-Formel vorgeschlagen worden, die sich für eine große Reihe untersuchter Beispiele von recht guter Brauchbarkeit erwiesen hat. Sie lautet:

$$\eta_{rel} = \left(1 + \frac{[\eta]}{8}\, c\right)^8. \qquad (4)$$

$[\eta]$ ist eine Konstante, die der Größe $\eta_{spez}/c$ von Staudinger entspricht. Allerdings ist zu beachten, daß $c$ in Gewichtsprozenten auszudrücken ist.

Von Heß und Philippoff sind jedoch auch einige Fälle mitgeteilt worden, bei denen erhebliche Abweichungen von der 8. Potenz-Formel auftreten. Diese Abweichungen bestehen nicht in einer Streuung der $[\eta]$-Werte nach oben oder

[3]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31 (1937); **79**, 43 (1937).

[4]) H. Mark, Allgemeine Grundlagen der Hochpolymeren Chemie (Leipzig 1904), 282.

[5]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **43**, 46 (1937).

[6]) W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B. **31**, 237 (1936); Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).

unten, sondern in einem deutlichen Gang mit der Konzentration. Im Zusammenhang vorliegender Arbeit interessieren zunächst nur die Fälle, die sich auf Azetylzellulose beziehen. Hierzu geben die Autoren an, daß für Azetylzellulose in Azeton ebenso wie in Methylglykolazetat $[\eta]$ hinreichend konstant ist, während in Eisessig Abweichungen erhalten werden, die die Meßfehler deutlich überschreiten. Bei Auswertung unserer Ergebnisse nach (4) finden wir die gleichen Ergebnisse, eine Inkonstanz der $[\eta]$-Werte bei Essigsäureanhydrid, desgleichen auch bei Anilin und Dichloressigsäure, während für Methylglykolazetat und Azeton $[\eta]$ eine konzentrationsunabhängige Konstante darstellt. Für Milchsäureäthylester könnte $[\eta]$ noch als hinreichend konstant angesehen werden, wenngleich hier bereits ein sehr schwacher Gang sich bemerkbar macht. Zur besseren Übersicht seien die verschiedenen Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt (Tabelle I).

Tabelle I.

| Konz. (Gew.-Proz.) | Konz. (Vol.-Proz.) | $\eta_{rel}$ | $K$ (Arrhenius) | $k$ (Bredée und de Booys) | $[\eta]$ (Philippoff-Heß) |
|---|---|---|---|---|---|
| Dichloressigsäure | | | | A=3,15 | |
| 0 | 0 | 1 | | 70,1 | |
| 1,893 | 2,267 | 15,3 | 52,3 | 69,3 | 1,72 |
| 4,179 | 4,985 | 128 | 42,3 | 69,6 | 1,61 |
| 6,658 | 7,902 | 770 | 36,5 | 71,4 | 1,55 |
| 8,396 | 9,930 | 1840 | 32,9 | 70,4 | 1,49 |
| Anilin | | | | A=3,25 | |
| 0 | 0 | 1 | | 79,4 | |
| 0,968 | 0,763 | 3,4 | 69,6 | 79,5 | 1,36 |
| 2,849 | 2,256 | 19,7 | 57,4 | 78,9 | 1,26 |
| 4,660 | 3,704 | 76,0 | 50,8 | 80,2 | 1,23 |
| 6,415 | 5,109 | 216 | 45,7 | 80,2 | 1,19 |
| 7,967 | 6,475 | 485 | 41,4 | 79,2 | 1,17 |
| 9,710 | 7,801 | 970 | 38,3 | 78,7 | 1,13 |
| 11,247 | 9,091 | 2050 | 36,4 | 79,2 | 1,13 |
| Essigsäureanhydrid | | | | A=3,15 | |
| 0 | 0 | 1 | | 79,3 | |
| 2,711 | 2,257 | 21,2 | 58,8 | 80,2 | 1,37 |
| 4,439 | 3,704 | 76,5 | 50,8 | 78,6 | 1,30 |
| 6,053 | 5,109 | 233 | 46,3 | 79,8 | 1,29 |
| 7,716 | 6,475 | 575 | 42,7 | 78,4 | 1,26 |
| 9,272 | 7,801 | 1230 | 39,6 | 80,0 | 1,24 |
| 10,776 | 9,091 | 2230 | 36,8 | 78,9 | 1,20 |
| Methylglykolazetat | | | | A=2,73 | |
| 0 | 0 | 1 | | 73,9 | |
| 2,889 | 2,256 | 20,6 | 58,3 | 74,7 | 1,27 |
| 4,723 | 3,704 | 83,2 | 51,9 | 74,1 | 1,25 |
| 6,491 | 5,109 | 279 | 47,9 | 74,9 | 1,25 |
| 8,193 | 6,475 | 724 | 44,2 | 69,1 | 1,24 |
| 9,835 | 7,801 | 1845 | 41,9 | 74,5 | 1,27 |
| 11,419 | 9,091 | 3890 | 39,5 | 75,1 | 1,27 |
| Milchsäureäthylester | | | | A=2,83 | |
| 0 | 0 | 1 | | 72,4 | |
| 0,974 | 0,777 | 3,3 | 65,0 | 72,1 | 1,28 |
| 4,772 | 3,835 | 83,0 | 50,1 | 73,2 | 1,24 |
| 7,678 | 6,209 | 505 | 43,5 | 73,5 | 1,23 |
| 11,462 | 9,341 | 2840 | 37,0 | 71,0 | 1,19 |
| Azeton | | | | A=2,86 | |
| 0 | 0 | 1 | | 69,1 | |
| 1,244 | 2,256 | 3,1 | 64,5 | 65,2 | 0,97 |
| 3,633 | 3,704 | 18,4 | 56,2 | 70,3 | 0,87 |
| 5,909 | 5,109 | 55,5 | 47,3 | 67,7 | 0,90 |
| 8,080 | 6,475 | 171 | 43,8 | 68,7 | 0,91 |
| 10,161 | 7,801 | 470 | 41,4 | 70,6 | 0,90 |
| 12,142 | 9,091 | 980 | 38,4 | 69,5 | 0,91 |

Bei Betrachtung der Tabelle fällt auf, daß bei den Lösungen, wo $A$ nach Bredée und de Booys größer als 3 gefunden wird, die 8. Potenz-Formel die Ergebnisse nicht eindeutig wiedergibt, während bei den Lösungen mit einem $A$ kleiner als 3 $[\eta]$ eine Konstante darstellt. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Abweichung von der Philippoff-Heß'schen Formel auf der verschiedenen „Gestrecktheit" der Teilchen beruhen dürfte. Eine etwaige Änderung der Solvatation der Teilchen mit der Konzentration kann unseres Erachtens außer acht gelassen werden, da wir mit Hilfe dielektrischer Messungen gezeigt haben, daß die wahre Solvatation der Azetylzellulose in den verschieden konzentrierten Lösungen keinen nennenswerten Änderungen unterliegt. Es hätten sonst entsprechende Polarisationsänderungen beobachtet werden müssen. Als mögliche Ursache für die Nichtgültigkeit der 8. Potenz-Formel wird man daher als die Fließeigenschaften organischer Hochpolymerer mitbestimmenden Faktor den Einfluß der Teilchengestalt annehmen müssen, der entweder in den verschiedenen Lösungsmitteln durch die verschiedene „Gestrecktheit" oder aber in dem gleichen Lösungsmittel durch Inkonstanz der Molekülgröße gegenüber Konzentrationsverschiebungen zutage treten kann. Auf Grund unserer dielektrischen Untersuchungen konnten wir aussagen, daß die Assoziation der Teilchen von der Konzentration unabhängig ist (mit Ausnahme einer nur geringen Abweichung in Dichloressigsäure). Es verbleibt damit als wesentliche Ursache für die beobachteten Abweichungen in Übereinstimmung mit den Befunden nach Bredée und de Booys in erster Linie die verschiedene viskosimetrische Gestrecktheit, auf die das Lösungsmittel einen Einfluß ausübt.

4. Im Schrifttum ist verschiedentlich der Versuch gemacht worden, diesen Einfluß des Lösungsmittels wie vor allem seine verschiedene Lösefähigkeit gegenüber organischen Hochpolymeren neben chemisch ähnlicher Konstitution von

gelöstem Stoff und Lösungsmittel auf dielektrische Funktionen des Lösungsmittels zurückzuführen. Von Ostwald und Ortloff[7]) wird als Abschätzungsfaktor für die Löslichkeit der $\frac{\mu^2}{\varepsilon}$-Wert des Lösungsmittels angesehen ($\mu$ = Dipolmoment, $\varepsilon$ = Dielektrizitätskonstante). Papkov[8]), ebenso Moll[9]), erweiterten diese Beziehung, indem sie feststellten, daß außer dem $\frac{\mu^2}{\varepsilon}$-Wert eine Verbindung dieses Wertes mit der Oberflächenspannung des Lösungsmittels weitgehende Aussagen gestattet, wann und wie organische Hochpolymere von organischen Lösungsmitteln gelöst oder angegriffen werden. Es resultieren bei Darstellung der Ergebnisse gemäß der genannten Funktionen Lösungskreise, die von Quellungs- oder Nichtlösezonen umschlossen werden, wie Moll ausführlich gezeigt hat.

Wir wählen hier die kombinierte Funktion $\frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma}$ ($\sigma$ = Oberflächenspannung des Lösungsmittels). Wenn wir unsere Lösungsmittel gemäß dieser Beziehung ordnen, so trennen sich auch hier die schon verschiedentlich unterschiedenen zwei Lösungsmittelgruppen. Einesteils waren dies Dichloressigsäure, Anilin und Essigsäureanhydrid, die einen Bredée-de Booys'schen $A$-Wert größer als 3 aufwiesen und für die die 8. Potenz-Formel von Heß-Philippoff sich als ungültig erwies. Andererseits waren es Methylglykolazetat, Milchsäureäthylester und Azeton, die ein $A$ kleiner als 3 aufwiesen und die durch die 8. Potenz-Formel gut wiedergegeben wurden. Bei Einbeziehung der neuen kombinierten Funktion $\frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma}$ erhalten wir eine Differenzierung dahingehend, daß die zuletzt genannten drei Lösungsmittel größere Werte dieser Funktion aufweisen als die erstgenannten mit höherer viskosimetrischer Gestrecktheit. Je kleiner also der $\frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma}$-Wert, um so weniger „lösungsaktiv" ist das Lösungsmittel. Eine tabellarische Verknüpfung von $A$ und $\frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma}$ bringt Tabelle II.

Tabelle II.

Verknüpfung von $\frac{\mu^2}{\varepsilon\cdot\sigma}$ und $A$ (Bredeé-de Booys).

| | $\frac{\mu^2}{\varepsilon\cdot\sigma}\cdot 10^{-4}$ | $A$ |
|---|---|---|
| Dichloressigsäure . . . . | 59,6 | 3,15 |
| Anilin . . . . . | 85,8 | 3,25 |
| Essigsäureanhydrid . . . . | 118,9 | 3,15 |
| Milchsäureäthylester . . . | 145,2 | 2,83 |
| Azeton . . . . . | 154,8 | 2,86 |
| Methylglykolazetat . . . . | 165,2 | 2,73 |

[7]) Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 25 (1932).
[8]) S. Papkov, Kolloid-Z. **71**, 204 (1935).
[9]) W. L. H. Moll, Kolloid-Beih. **49**, 1 (1939).

5. Die Abweichungen von der Philippoff-Heß'schen Gleichung, die bei der einen von uns untersuchten Lösungsmittelgruppe als auch bei noch anderen Beispielen organischer Hochpolymerer beobachtet wurden, können durch Einführung einer Zusatzkorrektur zur 8. Potenz-Formel behoben werden, wobei die nichtkonstanten $[\eta]$-Werte konstant werden. Sie lautet:

$$\left.\begin{aligned} \eta_{rel} &= \left(1+\frac{[\eta]'}{8}c\right)^8 \\ \frac{1}{[\eta]'} &= ac+\frac{1}{k} \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Gleichung (5) läßt sich mit Erfolg auf die Lösungen anwenden, bei denen der höhere Bredée'sche „Gestrecktheitsfaktor" angetroffen wurde, und bei denen $[\eta]'$ einen Gang aufwies. Auch unser $a$-Wert stellt eine Art „Gestrecktheits-" oder „Gestaltsfaktor" dar. Er gibt den Bruchteil an, um den die „charakteristische Viskositätskonstante" von Philippoff-Heß ansteigt, wenn die Gestrecktheit der Teilchen zunimmt. $k$ ist ähnlich dem Philippoff'schen Wert eine Materialkonstante. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß für $a = 0$, $k = [\eta]$ wird. Daß die Abweichungen von der 8. Potenz-Formel im wesentlichen auf einen derartigen Einfluß der Teilchengestalt zurückgehen, wird offenbar, wenn man polymerhomologe Reihen, wie etwa polymere $\omega$-Hydroxy-decansäuren oder Polystyrole unter diesem Gesichtspunkt näher betrachtet[10]). Während $[\eta]$ bei niedriger polymeren Produkten eine Konstante darstellt, treten mit steigendem Polymerisationsgrad zunehmende Abweichungen von dieser Konstanz auf. Auch die oben hervorgehobene Inkonstanz von $[\eta]$ bei den Lösungen mit dem höheren Bredée'schen Gestrecktheitsfaktor macht den Einfluß eines solchen Gestaltsfaktors wahrscheinlich. Gleichung (5) stellt damit die 8. Potenz-Formel auf eine breitere Grundlage, so daß sie auch für Fälle anwendbar wird, wo sie bisher versagte.

In Tabelle III sind die $[\eta]$-Werte nach Philippoff-Heß sowie unsere $k$-Werte zusammengestellt. Man beobachtet die gute Konstanz letzterer.

[10]) Hierüber wird in einer folgenden Abhandlung berichtet werden.

Tabelle III.

| | Konz. (Gew.-%) | $[\eta]$ | k |
|---|---|---|---|
| Dichloressigsäure | | | a=0,014 |
| | 1,89 | 1,72 | 1,80 |
| | 4,18 | 1,61 | 1,78 |
| | 6,66 | 1,55 | 1,81 |
| | 8,40 | 1,49 | 1,80 |
| Anilin | | | a=0,012 |
| | 0,97 | (1,36) | (1,38) |
| | 2,85 | 1,26 | 1,32 |
| | 4,66 | 1,23 | 1,32 |
| | 6,42 | 1,19 | 1,31 |
| | 8,00 | 1,17 | 1,32 |
| | 9,71 | 1,13 | 1,30 |
| | 11,25 | 1,13 | 1,33 |
| Essigsäureanhydrid | | | a=0,013 |
| | 2,71 | 1,37 | 1,43 |
| | 4,44 | 1,30 | 1,40 |
| | 6,05 | 1,29 | 1,43 |
| | 7,72 | 1,26 | 1,43 |
| | 9,27 | 1,24 | 1,44 |
| | 10,78 | 1,20 | 1,43 |
| Milchsäureäthylester | | | a=0,0055 |
| | 0,97 | 1,28 | 1,29 |
| | 4,77 | 1,24 | 1,28 |
| | 7,68 | 1,23 | 1,29 |
| | 11,46 | 1,19 | 1,28 |
| Methylglykolazetat | 2,89 | 1,27 | |
| | 4,72 | 1,25 | |
| | 6,49 | 1,25 | |
| | 8,19 | 1,24 | |
| | 9,84 | 1,27 | |
| | 11,42 | 1,27 | |
| Azeton | 1,24 | 0,97 | |
| | 3,63 | 0,87 | |
| | 5,91 | 0,90 | |
| | 8,08 | 0,91 | |
| | 10,16 | 0,90 | |
| | 12,14 | 0,91 | |

In einer folgenden Mitteilung wird über die Anwendbarkeit der Gleichung (5) auf andere organische Hochpolymere, die bisher durch die einfache 8. Potenzformel nicht befriedigend wiedergegeben wurden, weiter berichtet werden.

## Zusammenfassung.

1. Der Konzentrationsverlauf der Viskosität von Azetylzellulose, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln, wird gemessen. Die Ergebnisse werden dargestellt durch Anwendung der Formel von Arrhenius, Bredée und de Booys (erweiterte Arrhenius-Formel) und Philippoff-Heß (8. Potenz-Formel).

2. Die Ergebnisse werden bei Anwendung der Arrhenius-Formel nicht befriedigend wiedergegeben. Die $k$-Werte sinken mit steigender Konzentration.

3. Dagegen ist die erweiterte Formel von Bredée und de Booys mit gutem Erfolg auf vorliegende Lösungen anwendbar. Die Größe $A$ liegt wie bei anderen natürlichen Hochpolymeren in der Nähe von 3. Eine genauere Differenzierung ist in folgendem Sinne möglich: $A$ besitzt einen Wert kleiner als 3 bei Methylglykolazetat, Milchsäureäthylester und Azeton, einen Wert größer als 3 bei Dichloressigsäure, Anilin, Essigsäureanhydrid.

4. Die Auswertung der Formel von Philippoff-Heß (8. Potenz-Formel) ergibt folgendes Bild: $[\eta]$ ist eine konzentrationsunabhängige Konstante bei den Lösungsmitteln mit kleinerem Bredée'schen Gestrecktheitsfaktor $A$, also bei Methylglykolazetat, Azeton und praktisch auch bei Milchsäureäthylester. Lösungen mit größerem $A$ ergeben Abweichungen von der genannten Formel.

5. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die verschiedene viskosimetrische Gestrecktheit wird in Beziehung gesetzt zu $\frac{\mu^2}{\varepsilon \cdot \sigma}$, einer kombinierten Funktion von Grenzflächenspannung und dielektrischen Größen. Bei Einbeziehung dieser Funktion erhalten wir die gleiche Unterteilung der Lösungsmittel, wie sie schon voranstehend angeführt: Lösungen mit einem Bredée'schen $A$-Wert größer als 3 besitzen kleinere Werte dieser Funktion und umgekehrt. Bei kleinen Werten dieser Funktion ist somit die „Lösungsaktivität" des Lösungsmittels geringer.

6. Es wird eine Korrektionsformel zur Philippoff-Heß'schen 8. Potenz-Gleichung vorgeschlagen, wonach diese auch die Beispiele gut wiedergibt, die bisher Abweichungen zeigten. Sie lautet:

$$\left.\begin{aligned} \eta_{rel} &= \left(1 + \frac{[\eta]'}{8}\, c\right)^8 \\ \frac{1}{[\eta]'} &= a c + \frac{1}{k}. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Durch Gleichung (5) wird der Konzentrationseinfluß der Viskosität bei allen hier untersuchten Azetylzelluloselösungen gut wiedergegeben.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Prof. Wo. Ostwald für sein Interesse sowie seine Ratschläge zu voranstehender Arbeit.

*Aus dem Institut für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.*

# Kaliumsulfat-Zellstoff, ein neuer hochwertiger Zellstoff.

*Von H. Brintzinger (Jena).* (Eingegangen am 5. Mai 1941)

Bei Versuchen zur Bestimmung der Dialysenkoeffizienten einiger Verbindungen in stark alkalischen Lösungen stellte ich fest, daß die hierbei verwendeten Zellulosemembranen durch Natronlauge sehr stark angegriffen werden, daß dagegen der Angriff durch Kalilauge sehr viel geringer ist[1]).

Von dieser Beobachtung ausgehend, ließ ich Untersuchungen ausführen, um festzustellen, wie sich die beiden Laugen vergleichsweise beim Holzaufschluß zur Erzeugung von Zellstoff verhalten. Wenn nämlich Kalilauge, die ja eine noch etwas stärkere Lauge als Natronlauge ist, die Hemizellulosen und das Lignin des Holzes ebenso gut löst wie Natronlauge, die Zellulose dagegen, auch unter den Druck- und Temperaturbedingungen des alkalischen Aufschlusses, weniger angreift als Natronlauge — entsprechend meiner Beobachtung des unterschiedlichen Verhaltens dieser Laugen gegenüber Zellulose bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck —, müßte es möglich sein, durch Verwendung von Kalilauge an Stelle von Natronlauge den alkalischen Holzaufschluß zu verbessern.

Eine große Zahl von Untersuchungen, die in dieser Richtung ausgeführt wurden, wobei verschiedene Holzsorten angewandt wurden, ergab in der Tat in allen Fällen eine wesentliche Verbesserung des alkalischen Aufschlußverfahrens durch den Ersatz der Natronlauge durch Kalilauge. Reißlänge, Berstdruck, Anzahl der Doppelfalzungen und Viskosität der Kalizellstoffe waren besser als der unter sonst genau gleichen Versuchsbedingungen gewonnenen Natronzellstoffe. Allerdings erreichten die Kalizellstoffe noch nicht die Qualität der Sulfit- bzw. Kraftzellstoffe. Außerdem würde sich auch der hohe Preis des Ätzkali nachteilig auf eine Einführung des Kaliholzaufschlusses in die Praxis auswirken.

Aus systematischen Gründen wurden zum Vergleich auch Lithiumhydroxydaufschlüsse unter genau gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt. Dabei ergab sich, daß der Aufschlußgrad der Lithiumzellstoffe, gemessen an der Roezahl, alkoholischem Extrakt u. a. schlechter ist als der der Natron- und Kalizellstoffe, die einen praktisch gleichen Aufschlußgrad zeigen, daß aber trotzdem die Zellulose durch Lithiumhydroxyd sichtlich stärker angegriffen wird als durch Natronlauge. Die Natronzellstoffe sind also besser als die Lithiumhydroxydzellstoffe, die Kalizellstoffe besser als die Natronzellstoffe.

Die Untersuchungen wurden fortgesetzt in der Richtung einer weiteren Verbesserung und Verbilligung des Kaliaufschlusses. Es erwies sich, daß beides möglich ist, wenn man an Stelle des Kaliumhydroxydaufschlusses einen Kaliumsulfataufschluß einführt[2]), also einen Aufschluß mit einer Kaliumhydroxyd und Kaliumsulfid enthaltenden Aufschlußlauge, wobei im laufenden Betrieb die Verluste an Aufschlußmittel durch einen Zusatz von Kaliumsulfat zum Laugeneindampfrückstand vor dessen Verbrennung gedeckt werden. In diesem Falle wird als Rohstoff für die Lauge also nicht mehr Kaliumhydroxyd, sondern das sehr viel billigere Kaliumsulfat angewandt.

Vergleichende Aufschlüsse, die mit verschiedenen Holzarten unter genau gleichen Versuchsbedingungen einmal nach dem Natriumsulfat- und dann nach dem neuen Kaliumsulfat-Verfahren ausgeführt wurden, ergaben, daß der Kaliumsulfat-Zellstoff wesentlich bessere Eigenschaften als der an sich schon vorzügliche Natriumsulfat-(Kraft-)Zellstoff aufweist. Die Kaliumsulfat-Zellstoffe dürften sich nicht nur zur Erzeugung, besonders hochqualifizierter Papiere, sondern auch für die chemische Verarbeitung, z. B. zu Kunstseide und Zellwolle, sehr gut eignen.

Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchungen wird demnächst veröffentlicht werden.

[1]) H. Brintzinger und J. Wallach, Angew. Chem. **47**, 62 (1934).

[2]) DRP. a. B. 184586 IVb/55b.

*Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Schweiz) (Vorstand: Prof. Dr. H. Pallmann).*

# Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus.

## Beitrag zur Dispersitätschemie des Lignins.

*Von Ernst Junker (Zürich, Schweiz).* (Eingegangen am 14. März 1941)

Inhaltsübersicht.

A. Einleitung . . . . . 213
B. Der heutige Stand der chemischen und physikalisch-chemischen Ligninforschung . . . . . 214
I. Darstellungsmethoden . . . . . 214
II. Kurze Zusammenfassung der heutigen Ligninforschungen . . . . . 216
1. Chemische Ligninforschung . . . . . 216
2. Physikalisch-chemische Ligninforschung . . . . . 219
a) Absorptionsspektrum . . . . . 219
b) Röntgendiagramm . . . . . 219
c) Doppelbrechung . . . . . 219
d) Molekulargewichtsbestimmungen . 219
e) Elektrometrische Titration . . . . 220
f) Die Adsorption von Basen, $NH_3$-Gas und basischen Farbstoffen . . 220
3. Biochemische Ligninforschung . . . 221
C. Experimenteller Teil . . . . . 222
I. Herstellung des Dioxanlignins . . . . 222
II. Charakterisierung des Ligninpräparates 223
1. Abhängigkeit der Ausbeute an Lignin vom HCl-Gehalt des Dioxans . . . 223
2. Abhängigkeit der C-, H- und $OCH_3$-Gehalte der Lignine von der HCl-Konzentration des Dioxans . . . . . 223
3. Die Eigenschaften des für die folgenden Untersuchungen verwendeten Dioxan-Lignins . . . . . 224
4. Azetylierung von Lignin . . . . . 225
III. Kolloidchemische Untersuchungen an Dioxan-Lignin . . . . . 225
1. Die Wasserdampfdruck-Isothermen des Lignins und des Kaseins . . . . 225
2. Die Dispergierung von Dioxan-Lignin durch NaOH . . . . . 228
3. Die Adsorption von $NH_3$-Gas durch Dioxan-Lignin . . . . . 230
4. Die potentiometrische und konduktometrische Titration des Dioxan-Lignins mit NaOH . . . . . 231
a) Kontinuierliche, potentiometrische Titration des Trockenlignins mit NaOH . . . . . 231
b) Diskontinuierliche, potentiometrische Titration des Trockenlignins mit NaOH . . . . . 232
c) Diskontinuierliche, potentiometrische Rücktitration alkalischer Na-Ligninsole mit HCl . . . . . 233
d) Kontinuierliche, konduktometrische Rücktitration alkalischer Na-Ligninsole mit HCl . . . . . 235
α) Konduktometrische Titration einfacher, niedrigmolekularer, aromatischer Verbindungen . . 235
β) Konduktometrische Titration der Ligninsole . . . . . 336
5. Die Sauerstoffaufnahme des Dioxan-Lignins . . . . . 238
6. Die Elektrolytkoagulation der Ligninsole . . . . . 242
D. Zusammenfassung . . . . . 245
Schrifttum . . . . . 248

### A. Einleitung.

Das Lignin ist im Pflanzenreich weitverbreitet. In verholzten Geweben kommt es in großen Mengen vor (vgl. Tabelle I). Mit den Hemizellulosen (Pentosane, Hexosane und Polyuronsäuren) und dem Pektin liegt es zwischen der kristallinen und in sich verfransten Zellulose[1]) in der Zellwand eingebettet. Es erfüllt mit den genannten Begleitern die Zwischenräume zwischen der Zellulose und bildet so den isotropen und amorphen Kitt (Inkrusten) zwischen den kristallinen Zellwandbezirken. Über die mögliche chemische Verknüpfung der Ligninkomplexe in der Zellwand mit den Begleitern ist man noch wenig orientiert. Auffallend ist die größere Reaktionsbereitschaft des im Zellgewebe dispergierten Lignins im Vergleich zum reaktionsträgeren isolierten Lignin. C. Wehmer[2]) betont die verminderte Abbaubereitschaft des isolierten Lignins durch ligninabbauende Pilze, die hingegen das genuine, in der Zellwand verteilte Lignin gut abzubauen vermögen. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird es im Dispersitätszustand und eventuell auch im Chemismus bei den verschiedenen Isolierungsmethoden verändert. Dies erklärt die wechselnden Eigenschaften der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Lignine. Der Chemismus und die Konstitution dieses wichtigen Pflanzenstoffes sind heute noch nicht befriedigend geklärt. Die heute vorliegenden Anschauungen über die Chemie des Lignins gehen zum Teil noch weit auseinander. Während beispielsweise K. Freudenberg[3]) und andere Autoren durch ein ausgedehntes Untersuchungsmaterial

[1]) A. Frey-Wyssling, Die Stoffausscheidungen der höheren Pflanzen (Berlin 1935). Daselbst weitere Literatur.

[2]) Zit. nach Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl. (Leipzig 1939), 360.

[3]) K. Freudenberg, Fortschritte chem.-org. Naturstoffe **2**, 1 (1939).

den aromatischen Charakter des Lignins betonen und als dessen Bausteine Abkömmlinge des Guajacylpropans annehmen, erblickt im Gegensatz hierzu R. S. Hilpert[4]) im Lignin nur ein beim Isolierungsprozeß sekundär entstandenes Reaktionsprodukt empfindlicher Kohlehydrate. Diese Ansicht steht aber, wie weiter unten ausgeführt werden soll, mit zahlreichen gesicherten Beobachtungen im Widerspruch.

Die heute noch reichlich ungeklärte Situation in der Ligninchemie ist durch den komplizierten Aufbau und durch die mannigfachen Dispersitätsmöglichkeiten des Lignins erklärlich. Die große Veränderlichkeit dieser Verbindung bei der Isolierung trägt ihrerseits zur Erschwerung der chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchung bei.

Für den Agrikulturchemiker bietet das Lignin ein großes Interesse. Es bildet beispielsweise zusammen mit den Hemizellulosen die Rohfaser vegetabilischer Futtermittel. Nach Menge, speziellem Chemismus und Dispersitätszustand beeinflußt es weitgehend die Verdaulichkeit der Rohfaser als Ganzes und der in dieser enthaltenen Begleitstoffe. Der Fütterungstechniker kommt daher immer mehr dazu, das Gemisch „Rohfaser" analytisch in die verschiedenen Komponenten aufzuspalten, um die physiologische Wirkung der verschiedenen Rohfaser-Bildner[5]) abzuklären und deren Verhalten im Verdauungstrakt zu studieren.

Bei der chemischen Holzverzuckerung, die gerade heute besondere Aufmerksamkeit erheischt, fällt das Lignin als Hydrolyserückstand in großen Mengen an. Beim Scholler'schen[6]) Holzverzuckerungsverfahren ergeben beispielsweise 100 kg Holztrockensubstanz 30 kg trokkenes Lignin. Die chemische Weiterverarbeitung des Lignins steht heute in den Anfängen. Als kalorisch hochwertiger Brennstoff (5800 bis 6000 kcal/kg) wird es meist brikettiert in den Handel gebracht oder direkt in der Anlage verfeuert. Seine Verwendung in der Düngung als physikalisches Bodenlockerungsmittel wird in der Literatur empfohlen. Das Adsorptionsvermögen humusarmer Böden kann damit erhöht werden

Auch bei der Zellstoffgewinnung, z. B. nach dem Sulfitverfahren[7]), fallen große Mengen wasserlöslicher Lignosulfonsäuren in den Ablaugen an, deren Verwertung heute noch viel zu wünschen übrig läßt.

Der Bodenkundler interessiert sich weitgehend für das Lignin, weil es bei der Bildung der innendispersen und daher oberflächenreichen Humusstoffe eine wesentliche Rolle[8]) spielt. Das mit dem abgestorbenen Pflanzenmaterial anfallende Lignin unterliegt bei den Humifizierungsprozessen mannigfaltigen Veränderungen, die im wesentlichen in einer starken Erhöhung der Karboxylgruppen, damit in einer Steigerung der Hydrophilie und innern Dispergierung des Ligninkomplexes bestehen dürften. Genauere Untersuchungen über diese Veränderungen des Lignins im Boden fehlen noch. Sicher ist hingegen die relative Anreicherung der ± veränderten „Ligninkomplexe" im weitgehend humifizierten organischen Bodenmaterial. Der Ligninkomplex koppelt sich mit mikrobiellen Proteinen und bildet derart das Gerüst der für die Bodeneigenschaften maßgeblichen Humusstoffe.

Seit einigen Jahren befaßt sich das Agrikulturchemische Institut der E.T.H. mit dem Studium der kolloidchemischen Eigenschaften der Humusstoffe. Der komplexe chemische Charakter und die mannigfachen Dispersitätsverhältnisse des bodenkundlich wichtigen Humus machen diesen zu einem recht schwierigen Untersuchungskörper. In der vorliegenden Arbeit soll daher versucht werden, einen der wesentlichen Bausteine des Humus, das Lignin, für sich gesondert zu studieren und einige kolloidchemische Eigenschaften abzuklären.

## B. Der heutige Stand der chemischen und physikalisch-chemischen Ligninforschung.

### I. Darstellungsmethoden.

Die Hauptbestandteile des Holzes sind in Tabelle I wiedergegeben.

Durch geeignete Vorbehandlung des Holzes (Extraktion mit Alkohol-Benzol, verd. NaOH, verd. HCl) können Hemizellulosen, Harze und Proteine aus demselben entfernt werden. Zur Trennung von Zellulose und Lignin führen grundsätzlich folgende Wege:

a) Lösen des Kohlenhydratanteiles des Holzes durch Kupferoxydammoniak (2) oder durch Hydrolyse mit starken Mineralsäuren[3]); das

[4]) R. S. Hilpert und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, **71**, **72** (1937—1938).

[5]) A. Tscherniak, Über die Verdauung der Zellwandbestandteile der Futters . . ., Tierernährung **8**, 408 (1936). Daselbst weitere Literatur.

[6]) H. Lüers, Die Verzuckerung des Holzes nach Scholler-Tornesch. Mitt. des ATF. (Ausschuß für Technik in der Forstwirtschaft H. 5, 1933).

[7]) E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl. (Leipzig 1939), 279f.

[8]) S. A. Waksman, Humus (Baltimore USA. 1936) (mit ausgedehntem Literaturnachweis); A. Schmuziger, Über die Verteilung und den Chemismus der Humusstoffe im Profil einiger schweizerischer Bodentypen, Diss. ETH. (Zürich 1935); H. Zadmard, Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Diss. ETH. Kolloid-Beih. **49**, 315f. (1939).

Tabelle I. Holzanalysen nach J. König und E. Becker (1).

| | Lignin | Zellulose | Hemizellulosen | | Roh-protein | Alkohol-Benzol-Extrakt | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Hex. | Pent. | | | |
| | Proz. | Proz. | Proz. | Proz. | Proz. | Proz. | Proz. |
| Fichtenholz | 29,0 | 53,0 | — | 14,0 | 1,0 | 3,3 | — |
| Tannenholz | 28,5 | 42,3 | 13,3 | 9,2 | 1,2 | 2,3 | 0,7 |
| Kiefernholz | 29,5 | 41,9 | 12,8 | 8,7 | 1,3 | 3,2 | 0,5 |
| Birkenholz | 28,3 | 41,9 | 4,6 | 23,2 | 1,3 | 2,4 | 0,7 |
| Pappelholz | 22,5 | 47,4 | 2,6 | 15,4 | 1,4 | 2,7 | 0,8 |
| Buchenholz | 22,7 | 45,4 | 4,4 | 17,8 | 1,6 | 0,7 | 1,0 |
| Eschenholz | 26,0 | 40,2 | 5,7 | 19,3 | 1,3 | 2,2 | 0,8 |
| Weidenholz | 24,7 | 42,9 | 5,1 | 16,8 | 1,2 | 2,0 | 0,8 |
| Erlenholz | 24,6 | 43,6 | 3,7 | 15,9 | 1,8 | 2,8 | 0,5 |

Hex. = Hexosane Pent. = Pentosane Rohprotein = N-Gehalt mal 6,25

Lignin hinterbleibt als Lösungsrückstand.

b) Lösen oder Dispergieren des Lignins mit geeigneten Peptisationsmitteln wie NaOH (4), Phenole (5), Alkohole (6), organ. Säuren (7), Dioxan (8), Bisulfit (9), Chlordioxyd (10). Die hochpolymeren Kohlehydrate verbleiben zum größten Teil als Rückstand.

c) Herstellen von Azetyl-, Benzyl- und anderen Derivaten von Lignin und Zellulose, Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten (11) in organischen Lösungsmitteln.

Alle diese Lignine haben ungefähr dieselbe Elementarzusammensetzung. Tabelle II gibt eine Zusammenstellung der C-, H- und $OCH_3$-Gehalte verschieden hergestellter Lignine.

Tabelle II. Die Elementarzusammensetzung einiger Fichtenholzlignine.

| Autor | Art der Isolierung | C % | H % | $OCH_3$ % |
|---|---|---|---|---|
| P. Klason[1]) | Lignosulfonsäure | 68,1 | 6,33 | 15,85 |
| M. Hönig und J. Spitzer[2]) | Lignosulfonsäure | 67,1 | 6,58 | 15,23 |
| L. Kalb[3]) | HCl | 63,9 | 6,9 | 15,45 |
| L. Willstätter[4]) | HCl | 64,5 | 6,0 | 14,8 |
| H. Hibbert und F. Brauns[5]) | HCl | | | 17,5 |
| E. Hägglund und C. J. Malm[6]) | HCl | 64,1 | 5,4 | 14,7 |
| H. Urban[7]) | HCl | 63,9 | 6,0 | 15,45 |
| L. Kalb[8]) | HCl | 64,3 | 6,3 | 15,3 |
| L. Kalb und L. Willstätter[9]) | HCl | 63,3 | 6,1 | 15,87 |
| E. Hägglund[10]) | HCl | 63,3 | 6,1 | 15,9 |
| E. Hägglund[11]) | HCl | 64,2 | 5,4 | 14,6 |
| P. Klason[12]) | $H_2SO_4$ 64 %ig | 66,67 | 5,49 | 14,47 |
| H. Urban[13]) | Phosphorsäure | 63,9 | 6,0 | 15,45 |
| P. Klason[14]) | Alkali | 63,3 | 5,24 | 12,4 |
| W. J. Powell[15]) | Alkali | 64,0 | 5,5 | 11,0 |
| H. Pringsheim[16]) | Alkali | 62,0 | 6,3 | 15,5 |
| B. Segerfelt[17]) | Alkali | 63,3 | 5,24 | 12,8 |
| H. Hibbert[18]) | Ameisensäure | 63,5 | 5,36 | 13,01 |
| H. Staudinger[19]) | Ameisensäure | 66,5 | 6,1 | 16,8 |
| A. Friedrich[20]) | Eisessig (HCl) | 63,10 | 5,90 | 15,5 ca. |
| H. Hibbert[21]) | Methylalkohol (HCl) | 65,12 | 6,02 | 21,6 |
| B. Holmberg[22]) | Äthylalkohol | 64,6 | 6,3 | 11,0 |
| A. Friedrich[23]) | Äthylalkohol | 64,2 | 6,5 | 20,9 |
| E. Hägglund[24]) | Butylalkohol | 66,02 | 5,75 | 9,62 |
| E. Hägglund[25]) | Amylalkohol | 65,88 | 5,97 | 7,89 |
| B. Rassow[26]) | Glykol | 64,57 | 6,41 | 16,85 |
| H. Hibbert[27]) | Glykol | 64,6 | 6,0 | 15,5 |
| A. Hillmer[28]) | Phenol | 64,54 | 5,97 | 12,1 |
| E. Beckmann und O. Liesche[29]) | Alkali | 62,77 | 5,46 | 10,35 |
| E. Wedekind[30]) | Phenol | 67,3 | 6,5 | 10,6 |
| K. Freudenberg[31]) | Cupramin | 63,6 | 5,7 | 16,0 |
| N. I. Nikitin[32]) | Dioxan | 61,3 | 5,8 | 14,9 |
| K. Storch[33]) | Dioxan | 64,7 | 5,6 | 14,4 |
| E. Junker | Dioxan ohne HCl-Zusatz | 63,39 | 5,96 | 15,47 |
| E. Junker | Dioxan + 0,175 % HCl-Gas | 62,60 | 5,45 | 15,03 |

Schrifttum-Verzeichnis zu Tabelle II.

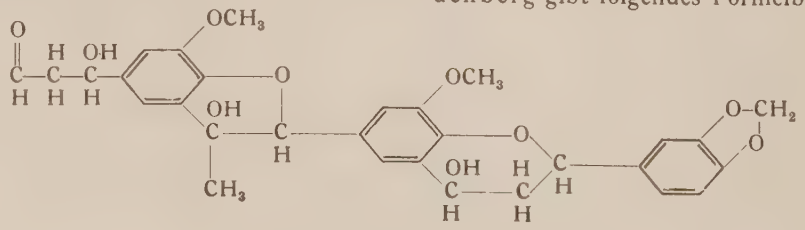
[1]) P. Klason, Svensk. Pappers-Tidn. **25**, 364 (1922).
[2]) M. Hönig und J. Spitzer, Mh. Chem. **39**, 1 (1918); **38**, 439 (1917).
[3]) L. Kalb, Kleins Hdb. d. Pflanzenanalyse III (Wien 1932), 156.
[4]) L. Willstätter und L. Zechmeister, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2401 (1913).
[5]) H. Hibbert und Fr. Brauns, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4723 (1933).
[6]) E. Hägglund und C. J. Malm, Acta Acad. Aboensis math. physic. **2**, Nr. 4 (1922).
[7]) H. Urban, Cellulosechem. **7**, 73 (1926).
[8]) L. Kalb, F. Kucher und O. Toursel, „Klein"-Handbuch III (Wien 1932), 1460.
[9]) L. Kalb und L. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2637 (1922); **61**, 1007 (1928).
[10]) E. Hägglund, Cellulosechem. **4**, 73, 74, 76, 99 (1923).
[11]) Siehe Fußnote 10.
[12]) P. Klason, Cellulosechem. **4**, 81 (1923).
[13]) H. Urban, Cellulosechem. **7**, 73 (1926).
[14]) P. Klason und B. Segerfelt, Svensk. kem. Tidskr. **23**, 49 (1911).
[15]) W. J. Powell und H. Whittaker, J. chem. Soc. London **124**, 357 (1924); **127**, 132 (1925).
[16]) H. Pringsheim und W. Fuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2095 (1923).
[17]) B. Segerfelt, Ark. Kem. Mineral. Geol. **4**, Nr. 6 (1911).
[18]) H. Hibbert und G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. **59**, 125 (1937).
[19]) H. Staudinger und E. Dreher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1729 (1936).
[20]) A. Friedrich und J. Diwald, Biochem. Z. **239**, 461 (1931).
[21]) H. Hibbert und E. G. King, J. Canad. Res. (B) **14**, 12, 404 (1936).
[22]) B. Holmberg und S. Runius, Svensk. kem. Tidskr. **37**, 189 (1925).
[23]) A. Friedrich und J. Diwald, Z. physiol. Chem. **176**, 127 (1928); Cellulosechem. **9**, 123 (1928).
[24]) E. Hägglund, Cellulosechem. **8**, 69 (1927); **9**, 49 (1928).
[25]) H. Urban, siehe 24.
[26]) B. Rassow und Gabriel, Cellulosechem. **12**, 227, 249, 318 (1931).
[27]) H. Hibbert und Mitarbeiter, Canad. J. Res. **2**, 357, 364 (1930); **5**, 302 (1931); **13**, 35, 48 (1935); **12**, 715 (1935).
[28]) A. Hillmer, Cellulosechem. **6**, 169, 180 (1925)
[29]) E. Beckmann und O. Liesche, Biochem. Z. **139**, 491 (1923).
[30]) E. Wedekind, Cellulosechem. **12**, 168 (1931).
[31]) K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1415 (1936).
[32]) N. I. Nikitin u. I. M. Orlowa, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 2434 (1936); Papierfabrikant **35**, 75 R. (1937).
[33]) K. Storch, Angew. Chem. **46**, 76 (1932); **49**, 209 (1936).

Obwohl die prozentuale Zusammensetzung des Lignins ziemlich schwankt, kann man einen einheitlichen chemischen Grundkörper annehmen. Dafür sprechen folgende Beobachtungen: Das Verhältnis von C:H ist deutlich verschieden von dem der Zellulose oder Hemizellulosen (12). Die Abbauprodukte aller Lignine sind im wesentlichen dieselben. Trotzdem sind heute die möglichen Schlußfolgerungen in bezug auf die chemische Natur der Ligninkörper noch recht verschieden und nicht vollständig gesichert.

## II. Kurze Zusammenfassung der heutigen Ligninforschungen.

### 1. Chemische Ligninforschung.

K. Freudenberg und Mitarbeiter (13) erhielten beim Alkaliaufschluß des Lignins je nach Versuchsbedingung 30—36 Proz. Vanillin (14) oder ähnliche Produkte. Die nachfolgende Methylierung und Oxydation der Abbauprodukte lieferte 20 Proz. Veratrumsäure, 6 Proz. Isohemipinsäure und 4 Proz. Dehydroveratrumsäure (15). Da aber die Oxydation bei der Säurestufe noch weitergeht, ist anzunehmen, daß mehr als 20 Proz. Veratrumsäure entstanden sein müssen. Durch das Entstehen von Essigsäure bei der Oxydation mit Chrom-3-oxyd folgert Freudenberg, daß am Vanillingrundkörper noch eine Seitenkette hängt (16). Seitenketten sind auch aus anderen Erwägungen heraus angenommen worden, da z. B. der bei der Elementaranalyse gefundene Sauerstoff in einem nur aus Benzolkernen aufgebauten Lignin nicht untergebracht werden konnte. Als Bausteine des Lignins werden heute Derivate des Guajakylpropans mit 3 Sauerstoffatomen in der Seitenkette (Aldehyd-, sec. Alkoholgruppe) angenommen. Die Verbindung der einzelnen Bausteine ($C_{10}$-Gruppen) ist ätherartig. Daneben treten Kondensationen zu Benzofuran- und Benzopyransystemen auf, worauf das bei der Sulfitierung durch Aufspaltung der Ätherbrücke entstehende phenolische Hydroxyl hinweist (17). Das Lignin besteht aus mehreren Grundeinheiten, von denen zwei je eine Dioxymethylengruppe, fünf je eine Methoxylgruppe und eine zwei Methoxylgruppen tragen (18). K. Freudenberg gibt folgendes Formelbild des Lignins:



Im Fichtenholz liegt nach diesem Autor der größte Teil (80 Proz.) des Lignins in hochkondensierter Form vor, nur ein kleiner Teil ist niedrigmolekular (19).

Wie K. Freudenberg nehmen auch H. Hibbert und Mitarbeiter eine aromatische Struktur des Lignins an (20), jedoch nur zu 40—45 Proz. des Gesamtkomplexes. Der Grundbaustein des Lignins ist nach Hibbert durch Kondensation von Guajakol mit Fruktose (bzw. Frukturonsäure, Oxymethylfurfurol) entstanden (21). Während Freudenberg kein freies phenolisches Hydroxyl findet, stellt Hibbert dieses ausdrücklich fest (22), ebenso die Anwesenheit einer Karbonyl- und Karboxylgruppe (23). Die Formaldehydabspaltung durch HCl in der Hitze, als Beweis für die Dioxymethylengruppe, läßt Hibbert nicht gelten, sondern führt diese auf noch vorhandene Kohlehydrate zurück (24). Wie bei Freudenberg werden die Guajakyl- und Azetoguajakyl-Radikale als Bausteine des Lignins betrachtet (25).

P. Klason (26) betrachtet das Lignin als ein Guajakolderivat; er findet aber kein aliphatisch gebundenes, sondern nur phenolisches Hydroxyl und aliphatischen Aldehyd. E. Wedekind (27) schreibt dem Lignin auf Grund seines Kuppelungsvermögens mit Benzoldiazoniumsalzen in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen Phenolcharakter zu. P. B. Sarkar (28) nimmt ebenfalls aromatische Natur des Lignins an und beweist die Anwesenheit von Dioxymethylengruppen wie K. Freudenberg. Die reduzierende Wirkung schreibt er den in ortho-Stellung sich befindenden Hydroxylen zu (29). Dieselbe Ansicht hat auch Hägglund, der aber die Anwesenheit von freien Aldehydresten (30) trotzdem nicht ausschließt. H. Friese (31) zählt das Lignin auch zu den aromatischen Körpern, in andern Versuchen zweifelt er aber wieder daran, da seine Anstrengungen, den aromatischen Kern zu nitrieren und zu sulfonieren, negativ ausfielen (32).

R. S. Hilpert und Mitarbeiter bestreiten den aromatischen Charakter des Lignins aus folgenden Gründen:

a) wegen Fehlens einheitlicher Isolierungsprodukte beim Aufschluß verschiedener Hölzer (33);

b) weil Fruktose und Xylose beim Kochen in Dioxan mit 0,5—1,0 Proz. HCl-Gas — und ebenfalls mit 80 Proz. $H_2SO_4$ — wasserunlösliche Reaktionsprodukte geben, die scheinbar Lignincharakter besitzen (34);

c) weil die Merkurierung und die Nitrierung nicht an einem aromatischen Kern stattfinden(35);

d) weil nach Benzylierung Holz, Zellulose und Lignine ungefähr gleichen Kohlenstoffgehalt aufweisen (36);

e) weil Lignin durch wiederholtes Kochen in verd. HCl mehr und mehr in Lösung geht und dabei Methoxyl verliert (37);

f) weil bei der Kupferoxyd-Ammoniak-Methode der Rückstand (Lignin) mehr Cu bindet, wenn das Holz, zwecks Entfernung des Holzgummis, mit verd. NaOH vorbehandelt wird. Daraus schließt Hilpert, daß der Rückstand (Lignin) in seinen Eigenschaften von der Vorbehandlung abhängt und weiter, daß Lignin demnach ein Reaktionsprodukt sei, das in seinem Kondensationsgrad und in seiner Elementarzusammensetzung je nach der Art der Holzbehandlung verschieden ist (38).

Hilpert's Schlußfolgerungen können nicht unwidersprochen bleiben. Vergleicht man die Arbeiten der verschiedenen Autoren, die zu so verschiedenen Ansichten führten, so zeigt es sich, daß Hilpert einen ganz anderen Körper vor sich hatte, dessen Eigenschaften er mit Lignin in Beziehung brachte. Seine Zuckerlignine werden besser als Humine (39) bezeichnet. Durch Zuhilfenahme der verschiedenen Löslichkeiten methylierter Lignine und Zuckerhumine in organischen Lösungsmitteln lassen sich die beiden Komponenten voneinander trennen. Auf Grund von Hilpert's Arbeiten ist bei der Lignindarstellung und -bestimmung zu berücksichtigen, daß dem Lignin immer Humine beigemengt sein können (40). Nimmt man mit Hilpert an, daß Lignin aus „noch unbekannten, besonders empfindlichen Zuckerarten" erst während des Isolierungsprozesses entsteht, so dürfte also im Boden, wo die Kohlehydrate durch Mikroorganismen abgebaut werden, kein Lignin vorhanden sein. Tatsächlich aber reichert sich Lignin im Boden im Humifizierungsrückstand an, obwohl keine hohen Laugen- oder Säurekonzentrationen und keine höheren Temperaturen vorkommen. Auch lassen sich beim alkalischen Abbau der Zuckerhumine keine Protokatechusäure, Veratrumsäure, kein Vanillin oder ähnliche Verbindungen nachweisen.

Im folgenden Abschnitt soll der Gehalt an aktivem Wasserstoff im Lignin an Hand der Literaturangaben und eigenen Versuchen diskutiert werden (41). Die Hydroxylgruppen sind meistens durch Azetylierung und Methylierung bestimmt worden. Da alle Autoren den Azetyl- und Methoxylgehalt in Prozenten der azetylierten und methylierten Produkte angeben, werden die Prozentzahlen auf Milliäquivalente aktiven H pro 1 g methoxyl- und azetylfreies

Lignin von uns umgerechnet. Tabelle III gibt die Resultate wieder.

In Spalte 1 sind die Milliäquivalente (Mäq) H angegeben, die im isolierten Lignin durch Methoxyl ersetzt sind (7 Mäq/g). Die mit Alkoholen extrahierten Lignine weisen besonders hohe Gehalte auf, was den Schluß zuläßt, daß Lignin meßbare Mengen (2 Mäq/1 g) Alkohol aufnimmt. Sämtliche andere Lignine haben 5,0 bis 5,6 Mäq H/1 g (im Mittel 5,3) durch $OCH_3$ besetzt.

Spalte 2 gibt an, wieviele Mäq OH/1 g a) durch Diazomethan, b) durch Dimethylsulfat methyliert werden. Mit Diazomethan wird meist weniger hoch methyliert, da mit wenigen Ausnahmen in grober ätherischer Suspension gearbeitet wird. Mit Dimethylsulfat wird in alkalischer Lösung methyliert, die das Lignin weitgehend aufdispergiert. Deshalb können diese Zahlen eher als Endwerte angesehen werden. Die Alkali- und Alkohol-Lignine lassen sich weniger hoch methylieren als die übrigen.

Spalte 3 gibt die durch Azetylierung erfaßbare Menge aktiven H an (Mittel 7,6 Mäq/1 g).

Spalte 4 zeigt die Summe aller durch Azetylierung oder Methylierung erfaßbaren Hydroxyle, inklusive der im isolierten Lignin als Methoxyl bestimmten. Es scheint, daß die Säure-, Kupferoxydammoniak- und Dioxanlignine mehr azetylierbare Hydroxyle besitzen als die Alkali- und Alkohollignine.

Die aufgeführten Zahlen sind nicht alle gleich zuverlässig, da beispielsweise bei der Azetylierung ein Teil des Methoxyls abgespalten und durch Azetyl ersetzt wird (42). In Zukunft sollten bei solchen Arbeiten vorteilhaft beide Bestimmungen ausgeführt und die Resultate, statt in Prozenten in Milliäquivalenten/1 g (wie beschrieben) angegeben werden. Von Moore, Wright und Hibbert (43) sind solche Zahlen bekannt. Sie sprechen vom aktiven H in 1 kg Lignin..

Die Differenz zwischen den Säure- und Alkalilignin kann infolge Aufspaltung von Ätherbindungen durch Säuren herrühren, wobei neue Hydroxylgruppen entstehen. Über die Art der Hydroxyle herrscht noch Unklarheit. Fest steht lediglich, daß auch saure Hydroxyle anwesend sind, die aber von der Freudenberg-Formel nicht wiedergegeben werden. In der genannten Formel sind alle sauren OH verätherf. Statt nur 3 azetylierbaren Hydroxylen sind nach eigenen Untersuchungen deren 4 wahrscheinlicher.

Tabelle III. Der aktive Wasserstoff im Ligninkomplex.

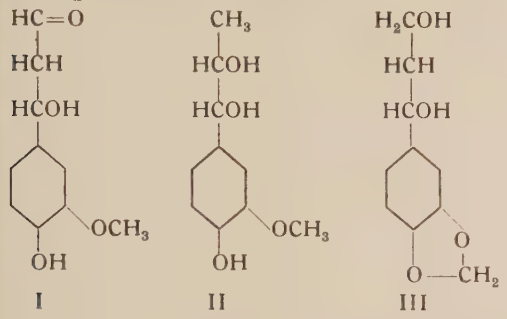
| Spalte 1 | Spalte 2 | | Spalte 3 | Spalte 4 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mäq H ($OCH_3$) | Mäq H ($OCH_3$) | Mäq H ($OCH_3$) | Mäq H ($COCH_3$) | Summe aller H in Mäq | Ligninpräparat | Autor |
| | a | b | | | | |
| 5,06 | 2,79 | 6,16 | | 11,22 | HCl-Lignin | Hägglund und Holmberg |
| 5,06 | | 3,91 | | 8,97 | HCl-Lignin | Heuser und Gunkel |
| 5,06 | | 4,57 | | 9,63 | HCl-Lignin | Heuser und Gunkel |
| 5,05 | | | 7,67 | 12,72 | HCl-Lignin | Heuser |
| 5,36 | 1,65 | 6,71 | | 12,07 | HCl-Lignin | Fuchs und Horn |
| 5,36 | | | 6,03 | 11,37 | HCl-Lignin | Fuchs und Horn |
| 5,12 | | | 7,66 | 12,78 | HCl-Lignin | Komarow und Filimonowa |
| 5,53 | | 6,45 | | 11,98 | HCl-Lignin | Kalb |
| 5,34 | 1,67 | 6,92 | | 12,26 | $H_3PO_4$-Lignin | Urban |
| 5,58 | | 5,26 | | 10,84 | $CuO\text{-}NH_3$-Lignin | Freudenberg |
| 5,58 | 1,90 | | | | $CuO\text{-}NH_3$-Lignin | Wedekind und Müller |
| 4,43 (5,20)*) | | | 7,75 | 12,18 | Dioxanlignin | Junker |
| 4,47 | | | 7,39 | 11,86 | Dioxanlignin | Junker |
| 7,45 | | 1,73 | | 9,18 | Methanollignin | Friedrich und Diwald |
| 5,12 | | 3,73 | | 8,85 | Äthanollignin | Brauns |
| 7,49 | | 2,22 | | 9,71 | Glykollignin | Fuchs |
| 7,72 | | 4,44 | | 12,16 | Methanollignin | Hibbert und Compton |
| 8,69 | | 5,76 | | 14,45 | Methanollignin | Hibbert und Compton |
| 5,35 | | 3,10 | | 8,45 | Alkalilignin | Holmberg |
| 5,05 | | 3,28 | | 8,33 | Alkalilignin | Holmberg |
| | | | | 9,93 | Alkalilignin | Lieser und Schwind |
| 3,74 | | 5,61 | | 9,35 | Alkalilignin | Powell und Whittaker |
| 3,74 | | | 6,32 | 10,06 | Alkalilignin | Powell und Whittaker |
| 3,74 | 5,60 | | | 9,34 | Alkalilignin | Powell und Whittaker |
| 8,32 | | | 1,86 | 10,18 | Alkalilignin | Powell und Whittaker |

*) Im ursprünglichen Lignin.

Zusammenfassend kann heute festgestellt werden:

Lignin ist in der Pflanze schon vorgebildet und besteht zu einem großen Teil aus aromatischen Bausteinen. Bei seiner Isolierung können aus gleichzeitig anwesenden Kohlehydraten sog. Kohlehydrathumine entstehen, die eine größere Ausbeute an Lignin vortäuschen.

Das Ligninmolekül besteht aus Bausteinen, die vom Phenylpropan abgeleitet sind. Es sind die Varianten I, II und III des Phenylpropans festgestellt worden, die untereinander beliebig ätherartig verkettet sein können.




Kondensationen unter Bildung von Benzopyran- und Benzofuranringen sind wahrscheinlich. Karboxylgruppen sind keine vorhanden, oder dann sind sie erst sekundär durch Oxydation entstanden. Im ganzen gibt das Formelbild, das K. Freudenberg entworfen hat, die Eigenschaft des Lignins gut wieder. Es liegt im Ligninkomplex ein Heteropolymerisat vor, das bei der Isolierung aus der verholzten Zellwand Spaltstücke verschiedener Größe und Zusammensetzung liefert. Diese können in der Pflanze auch bei der Ligninbildung Ligninkomplexe wechselnder Zusammensetzung, variablen Polymerisations- und Kondensationsgrades ergeben. Das nach den verschiedenen Isolierungs- und Reinigungsmethoden hergestellte Lignin kann daher nie ganz gleiche Zusammensetzung haben. Eine Reinigung bis zu einer einheitlichen Molekülform ist nicht möglich, da man es im Lignin immer mit einer Summe chemisch ähnlicher Verbindungen zu tun hat. Liegt das Lignin schon vor der Isolierung in der Pflanze nicht als einheitliches Molekül vor, so wird das auch nachher nicht der Fall sein.

## 2. Physikalisch-chemische Ligninforschung.

a) Absorptionsspektrum. R. O. Herzog und A. Hillmer (44) weisen auf die Ähnlichkeit der Absorptionskurven von Lignin, Coniferin und Isoeugenol hin.

Genauere Untersuchungen quantitativer Art stammen von E. Hägglund und F. Klingstedt (45). Danach haben Alkohol-Fichtenlignine und Lignosulfonsäure ganz ähnliche Absorptionskurven, während die Absorptionsverhältnisse beim Alkalilignin andere sind. Alle Lignine zeigen starke selektive Absorption. Aus der Intensitätsberechnung des Maximums wurde auf aromatische Kerne geschlossen. S. Oguri und M. Takei (46) finden für Bambuslignine, die nach verschiedenen Methoden hergestellt sind, Absorptionsmaxima bei 2810—2830 Å. Hartholzlignine haben Maxima bei 2800—2870 Å, Weichholzlignine bei 2740—2760 Å. Für Kiefernholzlignine liegen die Maxima nach W. Goslawski und L. Marchlewski (47) zwischen 2795 bis 2835 Å.

b) Röntgendiagramm. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen [Wedekind, Katz (48), Nilakantan (49)] kann das Lignin als amorph bezeichnet werden. Eigene Untersuchungen am Dioxanlignin bestätigen dies. Doch fehlt es auch hier nicht an gegenteiligen Befunden, wie aus Arbeiten von E. E. Harris, E. A. Parker, E. C. Sherrard und G. L. Clark (50) hervorgeht.

c) Doppelbrechung. Die Doppelbrechung wurde von K. Freudenberg, H. Zocher und W. Dürr (51) nach der Imbibitionsmethode als Formdoppelbrechung erkannt[9]). Der durch Immersionsverfahren bestimmte Brechungsindex beträgt 1,61, derjenige von Koniferylalkohol liegt diesem nahe (1,65).

d) Molekulargewichtsbestimmungen sind nach der kryoskopischen Methode [Loughborough, Stamm (52); Payne, Fukunaga, Kojima (53); Beckmann, Liesche (54); Powell, Whittacker (55); Staudinger, Dreher (56); Fischer, Tropsch (57); Hägglund, Urban (58); Wedekind, Katz (59)], nach der ebullioskopischen Methode [Friedrich, Diwald (60); Loughborough, Stamm (61)], aus der Formaldehydabspaltung [P. B. Sarkar (62)], aus dem Reduktionsvermögen [Powell, Whittaker (63)] und aus dem konduktometrisch ermittelten Äquivalentgewicht und der Wertigkeit bestimmt worden.

Wie Tabelle IV zeigt, sind die „Molekulargewichte" je nach Autor und Methode verschieden. Die beobachteten Werte weisen auf Ligninkomplexe hin, die nicht entfernt die Größe der kleinsten Eiweißkörper (M = 34500) erreichen.

[9]) Auf eine Anisotropie des Lignins kann daraus nicht geschlossen werden.

Tabelle IV. „Molekulargewichte" von Ligninen.

| Art des Lignins | Methode der Bestimmung | „Molekulargewicht" | Autor |
|---|---|---|---|
| Alkalilignin | Kyroskopische Methode | 3900 ± 300 | Loughborough und Stamm |
| Alkalilignin | do. in Eisessig | 828 | Beckmann und Liesche (5 Vers.) |
| Alkalilignin | do. in Dioxan | 1650 ± 125 | Payne, Fukanaga und Kojima |
| Alkalilignin | do. in Phenol | 400—3000 | Staudinger und Dreher |
| Alkalilignin | do. in Kampfer | 900—5000 | Staudinger und Dreher |
| Alkalilignin | do. in Phenol | 874 | Beckmann und Liesche (4 Vers.) |
| Azetyl-Phenol-Lignin | do. in Phenol und Naphthalin | 1800 | Wedekind und Katz |
| Azetyl-Phenol-Lignin | do. in Eisessig | 250—270 | Wedekind und Katz |
| Alkohollignin | do. | 400 | Hägglund und Urban |
| Nitrolignin | do. in Phenol | 810 | Fischer und Tropsch |
| Azetyllignin | do. in Dioxan | 1000 | Staudinger (64) |
| Azetyllignin | Diffusionsmethode | 10000 ± 1000 | Loughborough und Stamm |
| Azetyllignin | Osmotischer Druck | 3900 ± 300 | Loughborough und Stamm |
| Ligninsulfosäure | Osmotischer Druck | 900—6000 | Klason |
| Ligninsulfosäure | Osmotischer Druck | 765—795 | Friedrich und Diwald |
| Ligninsulfosäure | Osmotischer Druck | 740 | Friedrich und Diwald |
| Ligninsulfosäure | Rast'sche Methode | 898—1790 | Pauly und Mitarbeiter (65) |
| Ligninsulfosäure | $CH_2O$-Abspaltung | 830 | P. B. Sarkar |
| Ligninsulfosäure | Reduktionsvermögen | 830 | Powell und Whittaker |
| Ligninsulfosäure | Äquivalentgewicht | 765 | Beckmann und Liesche |
| Alkalilignin | aus Bruttoformel errechnet | 780 | Powell und Whittaker |
| Ligninsulfosäure | aus Bruttoformel errechnet | 954 | Hibbert |
| HCl-Lignin | aus Bruttoformel errechnet | 820 | Hägglund (Klason) |
| Methanollignin | aus Bruttoformel errechnet | 872 | Hibbert (66) |
| Glykollignin | aus Bruttoformel errechnet | 872 | Hibbert (66) |

Zwischen den verschiedenen Ligninpräparaten lassen sich im „Molekulargewicht" keine gesicherten und deutbaren Unterschiede feststellen. Die Molekulargewichtsdifferenzen deuten Loughborough und Stamm als ein Abweichen von der sphärischen Form. Während Freudenberg (67) das Ligninmolekül kettenförmig annimmt, bestreitet Staudinger (68) diese Möglichkeit, da aus seinen Viskositätsmessungen hervorgeht, daß lösliche Lignine (im Gegensatz zur Zellulose) nicht hochmolekular und fadenförmig sind. Eigene viskosimetrische Messungen mit in NaOH gelöstem Dioxanlignin stehen mit den Staudinger'schen Beobachtungen in Einklang (vgl. Fig. 9). Wedekind und Katz (69) berechnen aus Spreitungsversuchen die Form des Ligninmoleküls, das sich auf Wasser in Schuppenstruktur — von 10 Å Schuppendicke — ausbreitet.

e) Elektrometrische Titration. Payne (70) hat sein Bagasselignin potentiometrisch titriert und die Titrationskurve mit derjenigen des Nitrophenols verglichen. Auf Grund dieser Kurven schließt der Verfasser Karboxylgruppen aus.

Zur Festlegung des maximalen Adsorptionswertes von Lignin hat Sandhoff (71) die konduktometrische Titration angewandt. Aus dem Titrationsverlauf berechnet er eine Adsorptionskurve, die sich asymptotisch dem Ordinatenwert 3 Milliäquivalente titrierbarer Wasserstoff je 1 g Lignin nähert.

f) Die Adsorption von Basen, $NH_3$-Gas und basischen Farbstoffen. Von Beckmann und Liesche (72) stammen Angaben über das Basenbindungsvermögen von Alkalilignin aus Winterroggenstroh. Danach nimmt dieses Lignin 2,17 Mäq Na/1 g auf. Für die Alkaliaufnahme eines Willstätter-Lignins gibt Waibel (73) die Zahl 1,55 Mäq/1 g an. Mc George (74) bestimmte die Sorptionskapazität zu 0,38 Mäq für 1 g Lignin und 4,09 Mäq für alkalilöslichen Humusextrakt, den er als „Lignohumat" bezeichnet.

Genaue Untersuchungen über die Basenaufnahme durch Willstätter-Lignin sind von Kalb und Toursel (75) ausgeführt worden. Diese Verfasser stellten eine Abhängigkeit der Alkaliaufnahme vom Quellungsgrad des Lignins fest.

Die Aufnahme von $NH_3$-Gas durch trockenes Lignin zeigte sich erwartungsgemäß vom Gasdruck abhängig. Nach Überleiten von $NH_3$-Gas hatte Lignin 6,94 Mäq $NH_3$/1 g sorbiert, wovon aber beim Überleiten von Luft 5,64 Mäq nach und nach wieder abgegeben werden; 1,30 Mäq $NH_3$ blieben am Lignin zurück in fester Bindung (vgl. eigene Versuche S. 231, Fig. 7).

Wedekind und Garre (76) fanden, daß Willstätter-Lignin Farbstoffkationen in we-

entlich stärkerem Maße aufnimmt als Anionen. Die Aufnahme ist linear proportional der vorgegten Konzentration und irreversibel, woraus ie auf chemische Bindungen schließen.

M. Phillips (77) untersuchte die Adsorption von Ba aus Ba-Azetat und fand für Maiskolbenignin 0,19 Mäq/1 g. Eine starke Abhängigkeit ler Adsorption von der Vorbehandlung zeigt olgender Versuch: Lignine, die mit alkoholischer oder wässeriger Natronlauge extrahiert werden, ıdsorbieren nachstehende Mengen Ba und Ca aus hren Azetaten:

| adsorb. Kation | Extraktion mit alkohol. NaOH | Extraktion mit wässeriger NaOH |
|---|---|---|
| Ba | 0,65 Mäq | 3,85 3,91 Mäq/1 g |
| Ca | 0,67 Mäq | 3,74 3,78 Mäq/1 g |

Der Austausch von Ca gegen Ba erfolgt in äquivalenten Mengen. Weitere Untersuchungen über die Basenadsorption hat H. Sandhoff (78) gemacht. Seine Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt. Die Kationenbestimmungen wurden jeweils in der Lösung vor und nach der Einwirkung auf Lignin bestimmt. Die Differenz ergab die Basenbindung.

Tabelle V. Basenbindung durch Lignin nach Sandhoff.

| | Alkali-lignin | $H_2SO_4$-Lignin | HCl-Lignin | |
|---|---|---|---|---|
| Ba-Aufnahme in Mäq/1 g | | | | |
| 1 g Lignin mit 200 ccm n/10 $Ba(OH)_2$ geschüttelt | 4,20<br>4,16 | 4,85<br>4,60<br>4,71 | 4,48 | |
| 1 g Lignin mit 200 ccm n/10 $Ba(OH)_2$ perkoliert | 4,30<br>4,44 | 4,63 | | |
| Ca-Aufnahme in Mäq/1 g | | | | |
| 1 g Lignin mit 100 ccm gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung geschüttelt | 3,52<br>3,48<br>3,56<br>3,51 | 3,60<br>3,54 | | |
| 1 g Lignin mit 135 ccm $Ca(OH)_2$-Lösung, enthaltend 200 Mäq Ca, geschüttelt | 2,43<br>2,98 | 3,65<br>3,68 | 3,65<br>3,68 | |
| 1 g Lignin mit 1000 ccm gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung perkoliert | | 3,52<br>3,68<br>3,84 | | |
| Na-Aufnahme in Mäq/1 g | | | | Glykol-lignin |
| 1 g Lignin mit 40 ccm n/2 NaOH geschüttelt, zentrifugiert | 6,60<br>4,50<br>6,60 | 7,28<br>7,44 | 7,00<br>5,40<br>4,54 | 6,60 |
| $NH_3$-Gasaufnahme in Mäq/1 g | 1,00<br>0,96<br>0,94<br>0,96 | 1,48<br>1,46 | | |

Eine weitere Abklärung des Basenbindungsvermögens des kolloidchemisch und bodenkundlich wichtigen Lignins ist notwendig (vgl. Expermental-Kapitel).

### 3. Biochemische Ligninforschung.

Auf rein chemischem Wege kann auf die Frage keine eindeutige Antwort gegeben werden, ob das Lignin in der verholzten Zellwand mit dem Kohlehydratanteil chemisch verbunden sei oder diesen nur physikalisch durchdringe [F. Schulze (79), E. Erdmann (80), F. Hoppe-Seiler (81), G. Lange (82), C. F. Cross, E. I. Bevan (83), H. Wislicenus (84), J. König, E. Rump (85), L. Zechmeister (86), P. Karrer (87), E. E. Harris (88)]; vergleichende Untersuchungen über den bakteriellen Abbau von Holz, Zellulose und Lignin hofften zur Lösung des Problems beizutragen. Waksman und Mitarbeiter (89) untersuchten künstliche Zellulose-Lignin-Gemische, die sie durch Übergießen reiner Zellulosefasern mit einer alkoholischen Ligninlösung herstellten. Ein Ligninfilm bildet sich dabei um die einzelnen Fasern. Der mikrobielle Abbau dieser künstlichen Systeme durch verschiedene Bodenbakterien zeigte die langsame Zersetzung derselben [J. B. Bartlett (90), W. E. Pontowitsch (91), E. Berl, W. Körber (92)] im Gegensatz zum raschen bakteriellen Abbau der reinen Zellulose. Diese letztere wird also durch den Ligninfilm nicht geschützt. Anders sind die Verhältnisse im Holz, wo die Zellulosezersetzung durch das

Lignin in vielen Fällen deutlich gehemmt wird. Daraus schließen die Verfasser, daß in den künstlichen Gemengen, im Gegensatz zum Holz, keine chemische Bindung zwischen Lignin und Zellulose besteht (93). Interessant ist die Arbeit von Freudenberg und Ploetz (94), die beim enzymatischen Abbau des Holzes eine C-Anreicherung feststellten, die so groß ist, daß sie nicht aus der Neubildung von Kohlehydratanhydriden (Hilpert) herrühren kann. In der zeitlichen Verfolgung des Holzabbaues wurden zwei charakteristische Punkte bemerkt, bei denen die Abbaugeschwindigkeit auffallend abnahm. Im ersten weniger deutlich ausgeprägten Kennpunkt ist das Polysaccharidligninverhaltnis 3:1, im zweiten deutlicheren ist dieses Verhältnis 1:1. Dies führte zur Annahme, daß die resultierende Abbauverbindung von drei bzw. einer Zuckereinheit mit einer Lignin-„Molekel" als Komplex zu betrachten sei. In der umfangreichen Diskussion über die Bindungsart des Lignins mit andern Zellwandkonstituenten im Holz bedeuten diese Untersuchungen einen wesentlichen Fortschritt.

Entsprechend der heutigen Vorstellung, daß Humus ein Lingin-Protein-Komplex sei, stellte Waksman (95) einen „künstlichen Humuskern" her, indem er eine alkalische Lösung von Lignin und Kasein gemeinsam mit Säure fällte. Mit diesem synthetischen „Humus nucleus" untersuchte er den Einfluß des Lignins auf die mikrobielle Eiweißzersetzung. Der Einfluß des Lignins machte sich in einer Hemmung der Eiweißzersetzung gegenüber einem Nährboden aus reinem Kasein geltend. Waksman schließt auf eine chemische Bindung zwischen Eiweiß mit Lignin (96). Die Versuche Sandhoff's (97) geben Auskunft über die Menge Aminosäuren und Eiweiße, die von Ligninen verschiedener Herstellungsart adsorbiert werden. Da der Verfasser aber weder bei bestimmtem $p_H$ arbeitet, noch seine Resultate in vergleichbaren Dimensionen angibt — der Gehalt an Stickstoff nach der Adsorption wird mit dem Faktor 6,25 auf Gramm Eiweiß umgerechnet, gleichviel ob eine niedrige Aminosäure oder ein Polypeptid als Adsorbendum angewandt wird —, sind seine Resultate nicht ohne weiteres anwendbar. Er findet, daß höhere Aminosäuren und Polypeptide in größeren Mengen adsorbiert werden als die niedrig molekularen, z. B. Glykokoll.

Bei der Humifizierung reichert sich Lignin als Rückstand an, der Methoxylgehalt des Humifizierungsproduktes steigt. Bei der weitergehenden mikrobiellen Einwirkung wird auch das Lignin verändert, der Methoxylgehalt nimmt ab, das Produkt wird alkalilöslicher, mit anderen Worten, es entstehen die eigentlichen Humusstoffe [M. M. Metha (98), F. Fischer (99), J. Grüss (100), R. Falk (101), W. Grosskopf (102), A. W. Schmuziger (103)]. Auch in neuerer Zeit wird stets betont, daß die Humussäuren aus dem Lignin hervorgehen [W. Scheele, L. Steinke (104), F. Scheffer (105), U. Springer (106), A. M. Thomsen (107), S. A. Waksman (108), A. Rippel (109)]. Die Abbauprodukte der Alkalischmelze des Humus weisen unzweifelhaft auf die Verwandtschaft mit dem Lignin hin.

## C. Experimenteller Teil.

### I. Herstellung des Dioxanlignins.

Da die Extraktionsmethode mittels Dioxan im Vergleich mit andern Methoden als milde betrachtet werden kann, das Dioxanlignin also ohne große Veränderungen zu erleiden gewonnen wird, ist Dioxanlignin zu weiteren Untersuchungen innerhalb der Ligninforschung besonders geeignet (110).

Ausgesuchtes Fichtenholzsägemehl wird zuerst 14 Tage lang mit einem Gemisch von Alkohol—Benzol (1:1) extrahiert, ausgepreßt und im Trockenschrank ca. 20 Stunden bei 50° C bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 9—10 Proz. getrocknet. 300 g dieses so vorbereiteten Sägemehls werden mit der achtfachen Menge Dioxan (Schering-Kahlbaum, Sdp. 100—101° C) — das sind 2450 ccm — und 9,5 ccm konz. HCl (= 0,5%) auf dem Wasserbad während 24 Stunden bei 95° C erwärmt, wobei die Hauptmenge Lignin in Lösung geht. Die Dioxanlösung wird vom extrahierten Sägemehl abfiltriert, der Rückstand noch zweimal in Dioxan aufgeschlämmt und wieder abfiltriert. Das Dioxan des Filtrates wird im schwachen Vakuum auf dem Wasserbad bei 45—50° C abdestilliert, bis im Kolben nur noch eine sirupöse Flüssigkeit übrigbleibt. Mit 1 Liter dest. Wasser versetzt, entsteht eine amorphe, grau-braune Masse; diese wird pulverisiert, dann mehrmals in Wasser aufgeschlämmt und filtriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Darauf wird dieses Lignin in einem Kolben mit Rückflußkühler während 5 Stunden mit 4proz. Schwefelsäure gekocht, wobei das aufgeschlämmte Pulver bei 90—100° C zu einer zähschmierigen Masse zusammenbackt. Nach dem Abkühlen wird die wieder erstarrte kompakte Masse zu einem Brei zerrieben, mehrmals mit dest. Wasser gewaschen, bis keine Schwefelsäure im Waschwasser nachzuweisen ist, und filtriert. Das lufttrockene Pulver wird dann im Soxhlet mit Äther

extrahiert. Dabei gehen geringe Mengen ätherlöslicher Stoffe in Lösung. Nach der Trocknung des ätherfeuchten Lignins wird dieses in Wasser aufgeschlämmt und während mehreren Tagen elektrodialysiert. Die Elektrodialyse ist notwendig, da dadurch der Aschengehalt wesentlich erniedrigt werden kann. Auch hartnäckig dem Lignin anhaftende Anionen werden dadurch entfernt. Die Ausbeute beträgt ca. 12 Proz. Dioxanlignin, auf das trockene Fichtenholzmehl bezogen.

## II.

## Charakterisierung des Ligninpräparates.

### 1. Abhängigkeit der Ausbeute an Lignin vom HCl-Gehalt des Dioxans.

Um die Abhängigkeit der Ligninausbeute von der Konzentration der dem Dioxan zugesetzten Salzsäure festzustellen, werden 6 Ansätze gemacht. Je 50 g Fichtenholzsägemehl (mit 9 bis 10 Proz. $H_2O$) werden mit der achtfachen Menge

Tabelle VI. Ligninausbeute in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration im Dioxan.

| Probe | Fichtenholz g | Dioxan g | HCl konz. % | HCl Gas % | Rückstand g | Ausbeute „Rohlignin" g | Ausbeute an „Rohlignin" % | gereinigtes Lignin g | Ausbeute in bezug auf Holz % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 50 | 400 | 0 | 0 | 45,3 | 1,3 | 2,6 | 1,0 | 2 |
| II | 50 | 400 | 0,5 | 0,175 | 32,3 | 5,6 | 11,2 | 5,3 | 10,6 |
| III | 50 | 400 | 1,0 | 0,35 | 28,7 | 9,3 | 18,6 | 7,4 | 14,8 |
| IV | 50 | 400 | 2,0 | 0,70 | 23,2 | 18,7 | 37,4 | 11,75 | 23,5 |
| V | 50 | 400 | 4,0 | 1,40 | 21,3 | 25,7 | 51,4 | 12,9 | 25,8 |
| VI | 50 | 400 | 8,0 | 2,80 | 23,2 | 21,9 | 43,8 | 12,65 | 25,3 |

Dioxan und steigenden Mengen HCl konz. in der oben beschriebenen Weise verarbeitet. Die Ergebnisse sind aus Tabelle VI ersichtlich.

Fig. 1 gibt eine Darstellung der Ausbeute an Rohlignin (vor der Hydrolyse mit Schwefelsäure) und an Reinlignin als Funktion des HCl-Gehaltes von Dioxan.

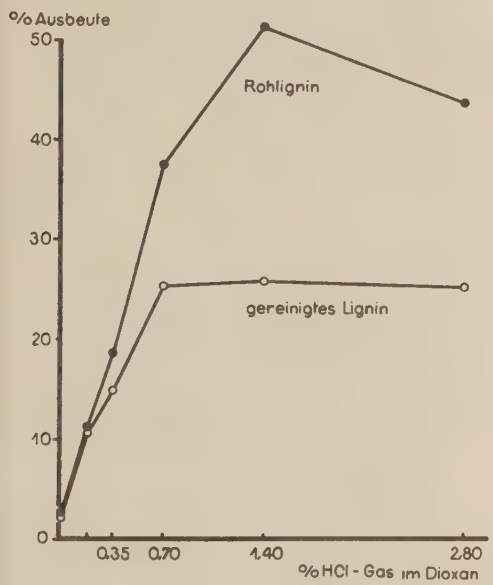



Fig. 1. Die Ligninausbeute in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration im Dioxan.

Die Ausbeute an Rohlignin erreicht ein Maximum bei 1,40 Proz. HCl-Gas.

Dieses Maximum liegt bei 51,4 Proz. Rohligninausbeute. Nach der hydrolytischen Reinigung dieses Präparates sinkt die Ausbeute auf die Hälfte, so daß sie bei gleicher HCl-Konzentration 25,8 Proz. „gereinigtes" Lignin beträgt. Zuckerbestimmungen im Schwefelsäurehydrolysat fallen negativ aus, dagegen positiv im Fällungswasser, in dem die Dioxanligninlösung gefällt wurde. Im Ansatz 2 mit 0,175 Proz. HCl-Gas sind es 5,51 g Zucker, nach Bertrand bestimmt, im Ansatz 3 mit 0,350 g HCl-Gas 6,7 g Zucker. Die große Ausbeutedifferenz zwischen Roh- und Reinlignin läßt sich heute noch nicht deuten. Spezielle Untersuchungen hierüber sind vorgesehen.

### 2. Abhängigkeit der C-, H- und $CH_3O$-Gehalte der Lignine von der HCl-Konzentration des Dioxans.

Die bei verschiedenen HCl-Konzentrationen des Dioxans aus dem Fichtenholzmehl hergestellten Lignine unterscheiden sich etwas im C- und H-Gehalt[10]). Der Methoxylgehalt der verschiedenen Produkte erweist sich als stark abhängig von der Aufschlußart des Holzes, er variiert mit dem verwendeten HCl-Gehalt des Dioxans.

Der H-Geahlt nimmt mit steigender HCl-Konzentration des Dioxans leicht ab, der C-

[10]) Die C- und H-Bestimmungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium (P. D. Dr. M. Furter) der E. T. H. ausgeführt.

Gehalt dagegen nimmt zu. Der Methoxylgehalt des Lignins wird durch erhöhten HCl-Zusatz zum Dioxan deutlich vermindert.

Die Variation innerhalb der Elementarzusammensetzung der verschieden hergestellten Dioxanlignine ist zum Teil auf eine $H_2O$-Abspaltung und partielle Oxydation bei erhöhtem HCl-Gehalt zurückzuführen. Mit steigendem Säurezusatz wird die Farbe der anfallenden Lignine dunkler, bei kleinen HCl-Gehalten des Dioxans sind die Produkte hellgelb bis leicht braun.

Tabelle VII. Methoxylbestimmung (nach Zeisel).

100 Gewichtsteile AgJ entsprechen 13,213 Gewichtsteilen $CH_3O$ (log = 1,120996).

| | Einwaage g | AgJ g | $CH_3O$ g | $CH_3O$ % |
|---|---|---|---|---|
| D-Lignin I | 0,1822 | 0,2109 | 0,02787 | 15,29 |
| | 0,1624 | 0,1880 | 0,02484 | 15,65 |
| | | | | 15,47 |
| D-Lignin II | 0,2980 | 0,3417 | 0,04515 | 15,15 |
| | 0,2556 | 0,2885 | 0,03812 | 14,91 |
| | | | | 15,03 |
| D-Lignin III | 0,2130 | 0,2328 | 0,03076 | 14,44 |
| | 0,2560 | 0,2849 | 0,03764 | 14,70 |
| | | | | 14,57 |
| D-Lignin IV | 0,1965 | 0,1991 | 0,02631 | 13,39 |
| | 0,2349 | 0,2313 | 0,03056 | 13,01 |
| | 0,2861 | 0,2919 | 0,03857 | 13,48 |
| | | | | 13,29 |
| D-Lignin V | 0,2733 | 0,2475 | 0,03267 | 11,95 |
| | 0,2898 | 0,2624 | 0,03463 | 11,95 |
| | 0,2383 | 0,2213 | 0,02924 | 12,27 |
| | | | | 12,06 |
| D-Lignin VI | 0,2269 | 0,1962 | 0,02592 | 11,43 |
| | 0,2870 | 0,2444 | 0,03229 | 11,25 |
| | | | | 11,34 |

Tabelle VIII. C-, H- und Methoxylgehalte der Lignine in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt des Dioxans.

| HCl-Konz. d. Dioxans | 0 % | 0,175 % | 0,35 % | 0,70 % | 1,40 % | 2,80 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C-Gehalt | 63,39 | 62,60 | 63,29 | 64,31 | 64,59 | 65,06 |
| H-Gehalt | 5,96 | 5,45 | 5,55 | 5,25 | 5,05 | 5,08 |
| $CH_3$-O-Gehalt | 15,47 | 15,03 | 14,57 | 13,29 | 12,06 | 11,34 |

Für die weiteren Untersuchungen wurde ein Lignin verwendet, das möglichst schonend isoliert war, in annehmbarer Ausbeute anfiel und einen relativ hohen $CH_3O$-Gehalt aufwies. Ein Lignin, das durch Behandlung des Fichtenholzmehles mit 0,175 Proz. HCl-Gas im Dioxan hergestellt wurde, entspricht am besten diesen Anforderungen.

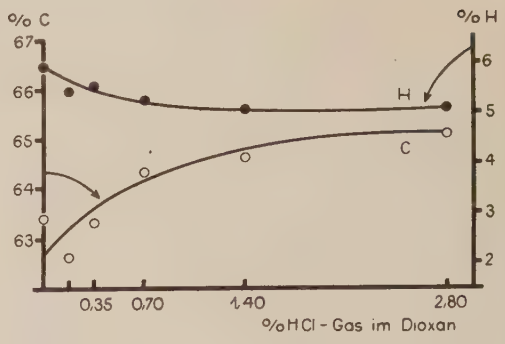



Fig. 2. C- und H-Gehalt des Lignins in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt des Dioxans.

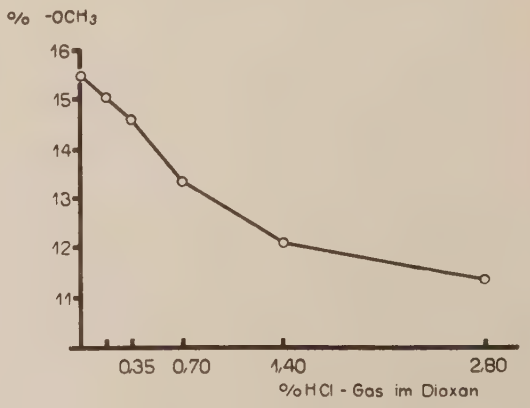



Fig. 3. Der Methoxyl-Gehalt des Lignins in Abhängigkeit vom HCl-Gehalt des Dioxans.

Das erforderliche Lignin wurde in 16 Ansätzen mit je 300 g Fichtenholzmehl, 2400 ccm Dioxan mit 12 g HCl konz. (= 0,175 Proz. HCl-Gas) hergestellt. Die Ausbeute betrug 550 g gereinigtes Lignin, also rund 11,5 Proz. des verwendeten Holzmehles.

3. Die Eigenschaften des für die folgenden Untersuchungen verwendeten Dioxanlignins.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte auf aschefreie Substanz berechnet:

| H % | C % | $OCH_3$ % |
|---|---|---|
| 5,65 | 64,26 | 15,03 |

Der Wassergehalt des Ligninpräparates beträgt nach dem Trocknen während 12 Stunden über $P_2O_5$ bei 110° C und 0,08 mm Hg 2,45 Proz. $H_2O$. Nach weiterem Trocknen (24 Stunden, 139° C und 0,08 mm Hg) ist Gewichtskonstanz erreicht, wenn 3,36 Proz. Wasser abgegeben sind. Die Veraschung von 1,00 g Lignin ergibt

0,7 mg Asche — zur Hauptsache Kieselsäure — = 0,07 Proz. Asche/TS.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erweist sich das Präparat als stickstofffrei.

Das spezifische Gewicht von Lignin beträgt:

in Wasser (20,0° C) = 1,330 (im Pyknometer bestimmt)
in Dioxan (20,0° C) = 1,391 (im Pyknometer bestimmt)
in Dioxan (20,0° C) = 1,361 (mit Aräometer bestimmt)

Im Mittel (20,0° C) = 1,361

Die Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit von Dioxanlignin ist gut in: NaOH, Dioxan, Eisessig, Pyridin, Phenol, Ameisensäure, Benzaldehyd, Benzylalkohol und Azetylbromid.

Röntgenographische Untersuchungen (111) nach Debye-Scherrer.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurde Dioxanlignin sowohl in Pulverform, wie es in den übrigen Versuchen zur Verfügung stand,

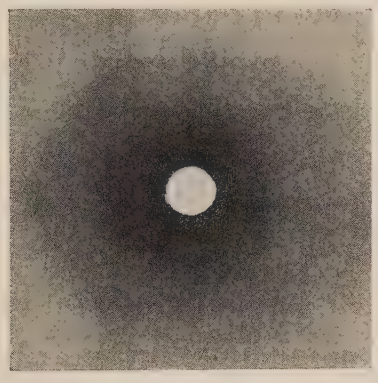


Fig. 4a. Röntgeninterferenzen des pulverförmigen Dioxanlignins. Vakuumgetrocknet. Kupferstrahlung: $\lambda = 1{,}539$ Å.

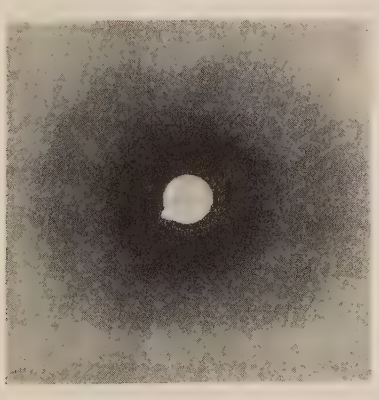


Fig. 4b. Röntgeninterferenzen des Dioxanlignin-filmes. Kupferstrahlung: $\lambda = 1{,}539$ Å.
Debye-Scherrer-Diagramme des Dioxanlignins.

wie auch als Film verwendet, der durch Verdunsten des Dioxans aus einer Lignin-Dioxan-Lösung über einem Quecksilberspiegel erhalten wurde. Die röntgenographischen Aufnahmen wurden im Institut für Mineralogie der E.T.H. ausgeführt. Herrn P. D. Dr. Brandenberger sind wir für die Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Fig. 4 zeigt deutlich das Fehlen jeglicher Ligninterferenzen. Der amorphe Charakter des Dioxanlignins kann somit als gesichert betrachtet werden.

4. Azetylierung von Lignin:

a) 10 g Lignin werden mit einem Gemisch (112) von 88 g Pyridin und 12 g Essigsäureanhydrid versetzt, wobei sich alles Lignin unter Wärmeentwicklung löst. Nach 6 Stunden, wenn die Reaktion abklingt, wird noch 3 Stunden auf dem Wasserbad (80° C) erwärmt. Das Azetylierungsgemisch wird kalt in 2 n HCl eingegossen und zentrifugiert; das azetylierte Lignin wird hierauf dreimal in Methylalkohol aufgeschlämmt und wieder zentrifugiert, darauf im Vakuum bei 80° C getrocknet. Das Azetyllignin ist in Azeton gut löslich. Zur Reinigung wird das Azetyllignin in Azeton gelöst, in viel Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, zentrifugiert und im Vakuum bei 60° C getrocknet. Ausbeute: 11 g Azetyllignin aus 10 g Lignin. Zur Analyse wird das Präparat im Hochvakuum über $P_2O_5$ getrocknet. Dieses Azetyllignin hat einen Methoxylgehalt von 9,91 Proz. und einen Azetylgehalt von 23,99 Proz.

b) Ein mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure azetyliertes (113) Lignin wird mit Äther gefällt und gewaschen, im übrigen gleich wie obiges Präparat aufgearbeitet. Analyse ergibt 10,07 Proz. Methoxyl und 23,15 Proz. Azetyl.

Umgerechnet auf azetyl- und methoxylfreies Lignin lauten die Resultate so:

a) 4,43 Mäq H sind in 1 g Lignin durch $OCH_3$ ersetzt
7,75 Mäq H sind in 1 g Lignin durch $COCH_3$ ersetzt
b) 4,47 Mäq H sind in 1 g Lignin durch $OCH_3$ ersetzt
7,39 Mäq H sind in 1 g Lignin durch $COCH_3$ ersetzt

Azetyllignin ist in NaOH unlöslich, beim Erwärmen wird die Löslichkeit unwesentlich geändert. In alkoholischer Kalilauge löst es sich beim Erwärmen, wohl zufolge der eintretenden Verseifung.

## III. Kolloidchemische Untersuchungen an Dioxanlignin.

### 1. Die Wasserdampfdruck-Isothermen des Lignins und des Kaseins.

Nach der Methode von van Bemmelen werden in 9 Exsikkatoren mit Schwefelsäure ab-

gestufter Konzentration verschiedene Wasserdampfdrucke hergestellt. Die Schwefelsäure-Wassergemische haben nach Tabellen von Regnault und Sorel (Landolt-Börnstein) die folgenden Wasserdampfdrucke bei 20° C:

Tabelle IX. Wasserdampfdrucke von $H_2O$—$H_2SO_4$-Mischungen.

| Konzentration der $H_2SO_4$ % | Dichte der $H_2SO_4$ | Wasserdampfdruck $p$ in mm Hg 20° C |
|---|---|---|
| 100,00 | 1,84 | 0,05 |
| 84,48 | 1,778 | 0,15 |
| 64,47 | 1,554 | 2,24 |
| 57,65 | 1,478 | 3,73 |
| 52,13 | 1,420 | 5,79 |
| 43,75 | 1,340 | 8,49 |
| 37,69 | 1,287 | 10,83 |
| 24,26 | 1,176 | 14,48 |
| 0,00 | 1,00 | 17,54 |

Die Konzentrationen werden durch Dichtebestimmungen geprüft. Über den Schwefelsäure-Wassergemischen befinden sich die Wägegläschen mit je 2 g Ligninpulver. In einem Kasten eines schattigen Zimmers werden die Exsikkatoren bei 20° C ± 0,5 ° C aufgestellt. Täglich wird die Gewichtszunahme oder -abnahme bestimmt. Nach 28 Tagen ist Konstanz der Gewichte erreicht. Nach der Einstellung des $H_2O$-Dampfgleichgewichtes werden die Gläschen mit dem Lignin in einen andern Exsikkator gebracht. Man wartet deshalb 30 Tage bis zur Verschiebung in eine nächste Dampfdruckstufe. Die Ergebnisse sind als Mittelwerte aus je 3 Messungen in Tabelle X zusammengestellt.

Tabelle X. Die Wasserdampfdruck-Isothermen des Lignins und des Kaseins (20° C).

| Wasserdampfdruck d. $H_2SO_4$-Lösung mm Hg | Wassergehalt pro 100 g Trockensubstanz | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Lignin | | Kasein | |
| | Wässerung g | Entwässerung g | Wässerung g | Entwässerung g |
| 0,05 | 1,31 | 1,31 | 0,79 | 0,79 |
| 0,15 | 1,39 | 1,40 | 0,81 | 0,56 |
| 2,24 | 2,51 | 2,88 | 3,54 | 4,08 |
| 3,73 | 3,28 | 4,10 | 5,48 | 6,20 |
| 5,79 | 4,12 | 5,44 | 6,70 | 9,24 |
| 8,49 | 4,84 | 6,25 | 9,05 | 11,50 |
| 10,83 | 5,84 | 7,38 | 10,66 | 14,00 |
| 14,48 | 8,35 | 9,34 | (17,89) | (20,56) |
| 17,54 | 11,80 | | (43,59) | |

Parallel zu den Ligninversuchen wurden auch die Wasseraufnahmekurven des Kaseins bestimmt, als Vergleich der beiden agrikultur- und kolloidchemisch wichtigen Systeme. Die Wassergehalte werden in den „Trockenproben" bei 140° C über $P_2O_5$ im Hochvakuum bestimmt.

Für Kasein sind die $H_2O$-Werte der beiden obersten Druckstufen ungenau, da eine teilweise Verschimmelung der Präparate eintrat.

Fig. 5 gibt die graphische Darstellung der Tabelle X. Zum Vergleich sind auch die Wässerungskurven von H-Permutit, Li-Permutit, H-Kaolinit [P. Szigeti (114)] eingetragen.

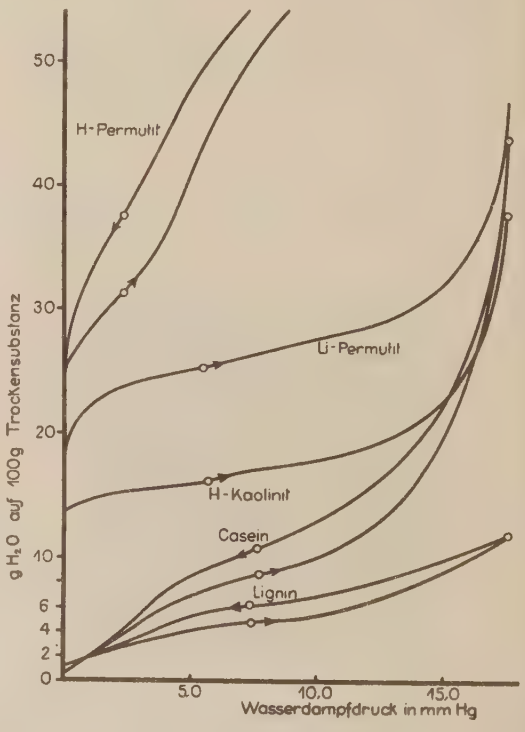



Fig. 5. Die Wasserdampf-Isothermen an H-Lignin im Vergleich zu H-Casein, H-Kaolinit, Li-Permutit und H-Permutit.

Nach Wi. Ostwald (116) findet die Wasseraufnahme in Gelen in zwei Formen statt: 1. durch Adsorption der Wassermolekel, die bei gegebenem Druck und bei bestimmter Oberfläche nur von der Temperatur abhängig sein soll, und 2. durch Kapillarkondensation, die eine Funktion der Porenweite ist. Der Übergang von der Adsorption zur Kapillarkondensation ist gekennzeichnet durch den Wendepunkt in der Wässerungskurve. Je feiner die Poren sind, bei um so niedrigeren Dampfdruckstufen tritt die zweite Art der Wasserbindung in Erscheinung, die sich in einem Ansteigen der Kurve nach dem Wendepunkt ausdrückt. Dieser nach dem Wendepunkt

rscheinende Kurvenast wird um so steiler sein, e einheitlicher die Kapillarenweite ist. Sind ber alle Übergänge von den feinsten bis zu den roben Kapillaren vorhanden, so zeigt sich das n einer Verflachung des Kurvenanstieges. Die Lage des Wendepunktes wird dann nicht mehr ut zu erkennen sein, zumal Kapillarkondenation schon bei sehr kleinem Dampfdruck, wo lie Adsorption ihr Maximum noch nicht erreicht iat, eintritt. Es geht deshalb bei heterodispersen Systemen nicht an, aus der Lage des Wendepunktes auf die Größe der Oberfläche zu schließen, es sei denn, man gebe sich mit groben Mittelwerten zufrieden. Aus dem Wasserdampfdruck beim Wendepunkt läßt sich der „Kapillarradius" ($r$) nach Andersson (117) nach folgender Formel berechnen:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot s_0}{d \cdot p_s \cdot \ln \frac{p_s}{p_i}}$$

$\sigma$ = Oberflächenspannung des Wassers;
$s_0$ = Dampfdichte des Wassers an der ebenen Wasseroberfläche;
$d$ = Dichte des Wassers;
$p_s$ = Sättigungsdruck des Wassers in dyn/qcm;
$p_i$ = Dampfdruck über dem „Kapillar"-Meniskus.

Für Wasser bei 20° C ist $\sigma = 72{,}53$ dyn/cm, $d = 0{,}998$, $s_0 = 1{,}734 \cdot 10^{-5}$, $p_s = 17{,}54$ mm Hg $= 23386$ dyn/qcm.

Dieser Radius ($r$) gibt aber nur jene Kapillarweite an, die am häufigsten vorkommt, er entspricht in einiger Annäherung dem mittleren Kapillarradius. Da die Kapillarkondensation nach der Adsorption eintritt, zu einem Zeitpunkt also, nachdem der Kapillarradius um die Dicke der Adsorptionsschicht schon verringert ist, müßte demnach zu $r$ die Größe $\Delta$ addiert werden. $\Delta$ hängt aber von den topochemischen Verhältnissen und von der Zahl der hydrophilen Gruppen pro Oberflächeneinheit ab. Nach der exponentiellen Adsorptionsformel $y = K \cdot p^n$ (wobei $y$ = Wassermenge im Gel, $p$ = Partialdruck des Wasserdampfes über dem Schwefelsäure-Wassergemisch bedeuten) ist $K$ eine Konstante, die für ein bestimmtes Sorbens ein Maß für die Oberfläche ist. Der Exponent $n$ könnte ein Maß für die Hydrophilie des Sorbens sein (Tabelle XI). Die Untersuchungen von P. Szigeti (118) an Permutiten und Kaolin werden in Tabelle XI zum weiteren Vergleich herangezogen; dasselbe gilt vom $SiO_2$Gel, das von R. Zsigmondy (115) untersucht wurde.

Tabelle XI. Kennzahlen der Wasserdampfadsorption an verschiedenen Grenzflächen.

| | H-Permutit | Li-Permutit | H-Kaolinit | $SiO_2$-Gel | H-Kasein | Lignin |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$ im Wendepunkt (ber. nach Andersson) | 5,6 Å | 7 Å | 7,4 Å | 7,7 Å | 13,5 Å | 14 Å |
| $K$ aus der Adsorptionsgleichung nach Freundlich | 28,2 | 22,4 | 14,5 | 8,1 | 1,9 | 1,7 |
| $n$ aus der Adsorptionsgleichung nach Freundlich | 0,102 | 0,068 | 0,055 | 0,539 | 0,747 | 0,519 |
| $r$ nach dem Knickpunkt der logarithmierten Adsorptionskurve berechnet | 5,5 Å | 9,3 Å | 9,6 Å | 7,7 Å | 13,1 Å | 12,5 Å |
| $r$ aus der differenzierten Strukturkurve | 10 Å<br>100 Å | | 15 Å<br>100 Å | | 14,5 Å<br>81 Å | 14,8 Å<br>49 Å |

Die differenzierten Strukturkurven nach Kubelka und P. Szigeti (118) geben einen Anhaltspunkt über die Verteilung der häufigsten Kapillardurchmesser. Bei Lignin und Kasein sind die Maxima unscharf, dies besagt, daß die Durchmesser der Kapillaren stark heterodispers sind und in weiten Grenzen um einen häufigsten Mittelwert schwanken. Das Lignin erweist sich dem Kasein in der Art der Wasseraufnahme als sehr ähnlich.

Aus den $n$-Werten der Wasserdampf-Adsorptionsisothermen kann man die betrachteten Stoffe in zwei Gruppen unterschiedlicher Hydrophilie einordnen:

H-Kaolin; Li-Permutit; H-Permutit
relativ hohe Hydrophilie der Grenzfläche.

Lignin; $SiO_2$-Gel; H-Kasein
relativ kleine Hydrophilie der Grenzfläche.

Die für die $H_2O$-Molekel frei zugänglichen Oberflächen scheinen — aus dem Adsorptionsausmaß zu schließen — in der ersten Gruppe größer zu sein als in der letzten. Die Deutung der Befunde nach der Gleichung $y = K \cdot p^n$ ist nicht sehr befriedigend.

2. Die Dispergierung von Dioxanlignin durch NaOH.

5 g Lignin werden in 300 ccm 0,1 n NaOH gelöst, sofort mit äquivalenter Menge 0,1 n HCl gefällt, durch gewöhnliche Dialyse gegen destilliertes $H_2O$ vorgereinigt und darauf im Schnellelektrodialysator nach Brintzinger zwischen Pt-Elektroden elektrodialysiert, bis die Stromstärke konstant bleibt, was nach 4—5 Tagen der Fall ist. Die so erhaltene Ligninsuspension wird noch etwas verdünnt und als Stammlösung für die Versuche benutzt. Vor der Probeentnahme wird die Suspension stark umgeschüttelt. Die Ligninkonzentration der Suspension berechnet sich aus dem schließlich im Vakuum über $P_2O_5$ getrockneten Ligninrückstand.

Je 20 ccm des Sols — enthaltend 0,1224 g Lignin — werden in 100 ccm-Meßkölbchen abgemessen und unter möglichster Fernhaltung des Luftsauerstoffs weiter behandelt:

I. 20 ccm Ligninsol werden mit 1, 2, 3, ... bis 10 ccm 0,2 n NaOH (f = 1,000) versetzt, mehrmals umgeschüttelt, nach 1 Stunde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, durch ein Ultrafilter (Cella „schnell") filtriert, und im Filtrat der dispergierte Anteil bestimmt.

II. Gleich wie I., aber vor dem Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm 20 Stunden stehen gelassen.

III. 20 ccm Ligninsol werden mit 99, 98, 97, ... bis 90 ccm Wasser verdünnt, dann mit 1, 2, 3, ... bis 10 ccm 0,2 n NaOH versetzt, mehrmals umgeschüttelt, nach 24 Stunden durch Cella-Filter filtriert, und dann wird im Filtrat der dispergierte Anteil bestimmt.

IV. Gleich wie III., aber erst nach 28 Tagen filtriert.

V. Ein oxydiertes Lignin (Herstellung siehe Seite 238) wird ebenfalls auf die Dispergierbarkeit untersucht. Der Versuch wird in gleicher Art angesetzt wie bei II. 20 ccm Sol enthalten 0,1067 g oxydiertes Lignin.

Die Bestimmung des dispergierten Anteils wird nach der indirekten Permanganatmethode nach U. Springer (119), modifiziert von O. L. Heinen (120), wie folgt ausgeführt:

10 ccm des Filtrates, in ein 200 ccm Erlenmeyer pipettiert, werden mit 20 ccm 4 n Schwefelsäure, 20 ccm 0,1 n Kaliumpermanganat und 50 ccm zweimal destilliertem Wasser (= zusammen 100 ccm) versetzt, genau 15 Minuten auf dem schon siedenden Wasserbad belassen, worauf dann das überschüssige Permanganat (+ $MnO_2$) mit 20 ccm 0,1 n Na-oxalat bis zur 2-wertigen Stufe reduziert wird. Die Lösung wird wasserhell. Das restliche Oxalat wird wiederum mit 0,1 n $KMnO_4$ titriert, bis die Rosafärbung 2 Minuten anhält.

Der Permanganatverbrauch in Kubikzentimeter bei vollständiger Dispergierung wird gleich 100 Proz. gesetzt, woraus dann die übrigen prozentualen Anteile des Dispergierten berechnet werden.

Auch aus der Lichtabsorption (gemessen mit dem lichtelektrischen Kolorimeter nach B. Lange) kann die Menge des Dispergierten im Filtrate bestimmt werden, da eine lineare Proportionalität zwischen dem Permanganatverbrauch und der Lichtabsorption besteht.

Die Wasserstoffionenkonzentration im Filtrat wird mit der Antimonelektrode (Wartezeit bis konstante Einstellung erfolgt = 5 Minuten) gemessen (Tabelle XII, Fig. 6).

Tabelle XII. Dispergierung von Dioxanlignin mit NaOH.

I. = Auffüllen der NaOH-Lignin-Mischung nach einer Stunde mit $H_2O$ ad 100 ccm und gemessen.

| Zugabe von NaOH in Mäq je 100 ccm | $p_H$ der Suspension | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ccm | % Dispergierung des Lignins | Lichtabsorption %-Extinktion |
|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 4,23 | 1,5 | 11,3 | 6,5 |
| 0,2 | 10,42 | 2,3 | 17,3 | 10,0 |
| 0,4 | 11,00 | 3,9 | 29,3 | 17,0 |
| 0,6 | 11,47 | 5,8 | 43,6 | 25,5 |
| 0,8 | 11,80 | 9,6 | 72,2 | 42,3 |
| 1,0 | 11,82 | 11,6 | 87,2 | 51,2 |
| 1,2 | 11,96 | 11,9 | 89,5 | 52,5 |
| 1,4 | 12,00 | 13,1 | 98,5 | 57,8 |
| 1,6 | 12,10 | 13,5 | 100 | 59,0 |
| 1,8 | 12,24 | 13,3 | 100 | 59,0 |

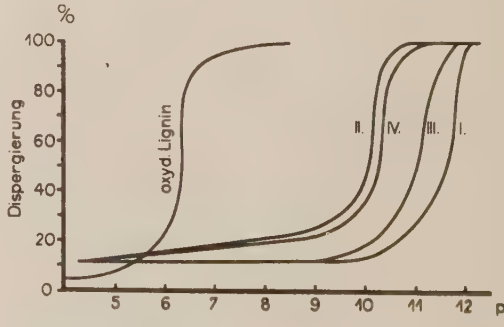



Fig. 6. Die Dispergierung von Lignin und oxydiertem Lignin in NaOH.

Tabelle XIII.

II. = Auffüllen der NaOH-Lignin-Mischung nach 20 Stunden mit $H_2O$ ad 100 ccm und gemessen.

| Zugabe von NaOH in Mäq je 100 ccm | $p_H$ der Suspension | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ccm | % Dispergierung des Lignins | Lichtabsorption %-Extinktion |
|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 4,23 | 1,5 | 11,3 | 6,5 |
| 0,2 | 9,65 | 3,7 | 23,9 | 15,8 |
| 0,4 | 10,20 | 11,3 | 72,9 | 43,5 |
| 0,6 | 10,47 | 14,7 | 94,9 | 56,0 |
| 0,8 | 11,24 | 15,5 | 100 | 59,1 |
| 1,0 | 11,37 | 15,4 | 100 | 59,0 |
| 1,2 | 11,62 | 15,5 | 100 | 59,0 |
| 1,4 | 12,02 | 15,5 | 100 | 59,0 |
| 1,6 | 12,05 | 15,5 | 100 | 59,1 |
| 1,8 | 12,07 | 15,5 | 100 | 57,5 |
| 2,0 | 12,12 | 15,5 | 100 | 58,0 |

Tabelle XIV.

III. = Ligninsol mit $H_2O$ verdünnt, mit NaOH versetzt, nach 24 Stunden gemessen.

| Zugabe von NaOH in Mäq je 100 ccm | $p_H$ der Suspension | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ccm | % Dispergierung des Lignins | Lichtabsorption %-Extinktion |
|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 4,23 | 1,5 | 11,3 | 6,5 |
| 0,2 | 9,85 | 2,2 | 17,3 | 10,0 |
| 0,4 | 10,18 | 4,0 | 22,2 | 13,0 |
| 0,6 | 10,72 | 4,6 | 32,5 | 19,0 |
| 0,8 | 10,88 | 6,6 | 41,0 | 24,0 |
| 1,0 | 11,20 | 11,5 | 64,4 | 43,0 |
| 1,2 | 11,37 | 12,7 | 82,0 | 48,0 |
| 1,4 | 11,56 | 14,4 | 92,0 | 54,0 |
| 1,6 | 11,63 | 15,0 | 95,7 | 56,1 |
| 1,8 | 11,65 | 15,1 | 97,2 | 57,0 |
| 2,0 | 12,00 | 15,6 | 100 | 58,0 |

Tabelle XV.

IV. = wie III., gemessen nach 28 Tagen.

| Zugabe von NaOH in Mäq je 100 ccm | $p_H$ der Suspension | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ccm | % Dispergierung des Lignins | Lichtabsorption %-Extinktion |
|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 4,23 | 1,5 | 11,3 | 6,5 |
| 0,2 | 8,27 | 3,2 | 20,0 | 10,6 |
| 0,4 | 10,15 | 6,4 | 40,0 | 19,9 |
| 0,6 | 10,25 | 9,9 | 61,9 | 33,0 |
| 0,8 | 10,45 | 12,6 | 78,7 | 49,3 |
| 1,0 | 10,75 | 15,2 | 95,0 | 57,2 |
| 1,2 | 11,13 | 15,9 | 100 | 56,0 |
| 1,4 | 11,28 | 16,0 | 100 | 56,7 |
| 1,6 | 11,45 | 16,0 | 100 | 57,7 |
| 1,8 | 11,47 | 16,0 | 100 | 57,7 |
| 2,0 | 11,63 | 16,0 | 100 | 57,0 |

Tabelle XVI.

V. = Oxydiertes Lignin. Auffüllen der NaOH-Lignin-Mischung nach 20 Stunden mit $H_2O$ ad 100 ccm und gemessen.

| Zugabe von NaOH in Mäq je 100 ccm | $p_H$ der Suspension | Verbrauch n/10 $KMnO_4$ ccm | % Dispergierung des Lignins | Lichtabsorption %-Extinktion |
|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 3,65 | 0,6 | 4,5 | 2,6 |
| 0,2 | 5,30 | 1,3 | 9,6 | 5,3 |
| 0,4 | 5,80 | 2,6 | 19,4 | 11,3 |
| 0,6 | 6,25 | 4,9 | 36,6 | 21,4 |
| 0,8 | 6,51 | 11,7 | 86,8 | 51,0 |
| 1,0 | 7,20 | 12,7 | 94,4 | 56,2 |
| 2,0 | 9,95 | 13,5 | 100 | 62,1 |

Die Dispergierung des Lignins mit NaOH ist abhängig von der Konzentration des Peptisators, von der relativen Menge des zu peptisierenden Bodenkörpers, von der Temperatur, von der mechanischen Behandlung des Systems und von der Zeit der Einwirkung.

Mit steigender NaOH-Konzentration nimmt der dispergierte Ligninanteil zu, bis nach 24 Stunden bei 2 Mäq NaOH (0,1224 g Lignin) völlige Zerteilung des Bodenkörpers erreicht ist (III). Dieser Punkt liegt bei um so niedrigeren NaOH-Konzentrationen, je länger die Einwirkungsdauer (IV), und je konzentrierter die dem Lignin vor dem Auffüllen auf 100 ccm angebotene NaOH-Konzentration war (I, II). Die Tatsache, daß die 100proz. Dispergierung auch bei höheren Alkalikonzentrationen bestehen bleibt und bei weiterer NaOH-Steigerung nicht zurückgeht, deutet darauf hin, daß die Dispergierung von Lignin mit NaOH in der Hauptsache eine Dissolution unter Bildung von Na-Lignin ist. Das Lignin verhält sich also in dieser Beziehung ähnlich der Humussäure. Mit der Zeit nimmt bei unvollständiger Peptisation der dispergierte Anteil bei gleichbleibender NaOH-Konzentration zu. Ein Gleichgewicht stellt sich nur sehr langsam ein. Durch die Einwirkung von Luftsauerstoff auf Na-Lignin können Komplikationen entstehen, die auf eine Oxydation des Ligninkomplexes zurückzuführen sind. Bei den Dispergierungsversuchen muß daher auf Fernhaltung des Sauerstoffes geachtet werden. Bei der Ultrafiltration ist in unseren Versuchen möglicherweise eine geringe Oxydation vorgekommen, die die Peptisationsbereitschaft des Lignins leicht erhöhen kann. Die diesbezüglichen Fehler dürften aber in unseren Versuchen klein bleiben.

Die voranstehenden Versuche wurden mit grobdispersen Ligninsolen (frisch gefällt, elektro-

dialysiert) durchgeführt. Das Lignin erweist sich darin als ziemlich dispergierungsbereit. Kleine NaOH-Konzentrationen vermögen das H-Lignin zu stabilem und feindispersem Na-Lignin aufzuteilen.

### 3. Die Adsorption von $NH_3$-Gas durch Dioxanlignin.

Beschreibung der Methodik: Zur Feststellung der $NH_3$-Adsorption wurde der Bancroft'sche Phasenregelapparat (121) in der Modifikation des Agrikulturchemischen Institutes verwendet. 0,3 bis 0,6 g lufttrockenes Dioxanligninpulver bzw. Schollerligninpulver werden im Absorptionsrezipienten eingeschlossen. Der Apparat wird hierauf mit der Hg-Dampfstrahlpumpe evakuiert. Es resultiert ein Anfangsdruck von 12,0 bis 13,5 mm, der durch die geringen Wassermengen des Lignins bedingt wird. Die Arbeitstemperatur beträgt im Versuch 21° ± 1° C. Steigende Drucke trockenen Ammoniakgases werden hierauf zum Lignin zugegeben. Nach Erreichung des Druckgleichgewichtes werden die adsorbierten Milliäquivalente $NH_3$ je Gramm absolut trockenen Lignins berechnet. Die Einstellung der Gleichgewichtsdrucke erfordert mehrere Tage Wartezeit.

Berechnungsbeispiel:

Bestimmung des Hohlraumvolumens der Apparatur: Wird das Volumen $V$ der Apparatur beim Barometerstand $b$ um 100 ccm (um den Büretteninhalt) vergrößert, so verkleinert sich der Druck in der Apparatur um H auf $b—H$. Aus der Beziehung $V \cdot b = (V + 100)\,(b—H)$ ergibt sich, konstante Temperatur vorausgesetzt, für das Hohlraumvolumen der Apparatur

$$V = 100 \cdot \frac{b—H}{H}.$$

Aus dem Volumen der Apparatur und aus dem Gasdruck im Innern derselben kann die darin befindliche Gasmenge $v$ berechnet werden:

$$v = \frac{V \cdot b}{b—H}$$

1. nach dem Einfüllen des $NH_3$-Gases, 2. nach Beendigung der Gasadsorption. Die Differenz beider auf 0° C und 760 mm Hg reduzierten Gasmengen ergibt die Menge des aufgenommenen $NH_3$-Gases.

Tabelle XVII. Die Adsorption des $NH_3$-Gases durch lufttrockenes Ligninpulver (III).

| $NH_3$-Enddruck im Gleichgewicht mm Hg | | | Adsorbiertes $NH_3$ in ccm/g | | | Milliäquivalente $NH_3$ adsorbiert je g absolut trockenes Lignin | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dioxanlignin | | Scholler-lignin | Dioxanlignin | | Scholler-lignin | Dioxanlignin | | Scholler-lignin |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1,9 | 1,8 | 0,1 | 8,2 | 11,7 | 3,4 | 0,37 | 0,52 | 0,15 |
| 5,0 | 4,4 | 2,3 | 15,4 | 21,1 | 11,2 | 0,69 | 0,94 | 0,50 |
| 9,3 | 12,7 | 5,3 | 22,0 | 31,9 | 13,9 | 0,98 | 1,43 | 0,62 |
| 20,0 | 43,2 | 16,1 | 26,5 | 35,1 | 21,9 | 1,18 | 1,57 | 1,20 |
| 33,0 | 79,7 | 52,2 | 34,3 | 42,4 | 31,1 | 1,53 | 1,90 | 1,39 |
| 50,2 | 131,4 | 85,1 | 36,8 | 52,1 | 36,6 | 1,65 | 2,23 | 1,64 |
| 104,7 | 150,6 | 106,8 | 45,8 | 62,0 | 39,2 | 2,04 | 2,77 | 1,75 |
| 132,2 | 201,6 | 136,0 | 56,4 | 66,7 | 44,3 | 2,52 | 2,98 | 1,98 |
| 180,8 | 318,8 | | 65,5 | 83,2 | | 2,93 | 3,72 | |

Diskussion der Ergebnisse: Die Empfindlichkeit dieses Apparates wurde durch die Ammoniakadsorption bestimmter Mengen Schwefelsäure und Oxalsäure geprüft. Die beiden Säuren können mit $NH_3$-Gas in dieser Apparatur exakt titriert werden. In graphischer Darstellung, wo der Enddruck des $NH_3$-Gases als Funktion der aufgenommenen $NH_3$-Menge aufgezeichnet ist, verläuft die Kurve horizontal bis zum Äquivalenzpunkt und steigt dann, gemäß dem Dampfdruck von Ammoniak in Wasser, linear an. Befindet sich dagegen aktive Kohle im Absorptionsrezipienten, so verläuft die Ammoniakaufnahme nach der exponentiellen Adsorptionsgleichung. Beim Lignin steigt die Adsorptionsisotherme bis 0,72 Mäq aufgenommenen Ammoniakes nur sehr schwach, dann etwas stärker bis 1,44 Mäq, um schließlich einen Sprung auf 2,76 Mäq adsorbierten Ammoniaks zu machen; von diesem Punkte an steigt die Kurve, so weit sie im Versuch festgelegt wurde, stetig an. Die drei Knickpunkte sind deutlich und innerhalb der Fehlergrenzen reproduzierbar. Der Kurvenverlauf deutet auf eine Überlagerung adsorptiver und chemischer Bindung des $NH_3$ am Lignin hin. Diese Bindung des $NH_3$ scheint an drei verschiedenen Stellen des Ligninkomplexes stattzufinden, wovon zwei Bindeorte sich sehr ähnlich verhalten.

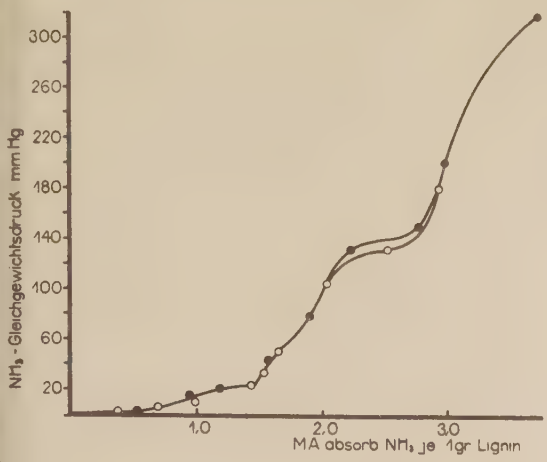



Fig. 7. Die Adsorption von $NH_3$-Gas durch lufttrockenes Lignin im Bancroft-Apparat.

Die beiden ersten Stufen entsprechen wohl der $NH_3$-Festlegung an phenolischen Hydroxylen, die dritte Stufe deutet eventuell auf Bindung des $NH_3$ an Aldehydgruppen und alkoholischer Hydroxylen. Die Knickpunkte der Ammoniak-Bindungskurve stehen zueinander im Verhältnis wie 1:2:4 und entsprechen den Ammoniakmengen 0,72:1,44:2,76 Mäq/1 g Lignin. Weitere in Angriff genommene Untersuchungen müssen die Ammoniakadsoprtion auch bei noch höheren $NH_3$-Drucken feststellen. Die Ausmaße der $NH_3$-Festlegung in den drei beobachteten Kennpunkten entsprechen nur zum Teil den Titrationsergebnissen, wo Lignin mit NaOH diskontinuierlich neutralisiert wurde. Eine Berechnung des Aquivalentgewichtes des Lignins kann aus der $NH_3$-Adsorptionskurve noch nicht vorgenommen werden, da Versuche mit höheren $NH_3$-Drucken noch ausstehen und daher eventuell höherliegende Kennpunkte zur Zeit unbekannt sind.

## 4. Die potentiometrische und konduktometrische Titration des Dioxanlignins mit NaOH.

Die quantitative Bestimmung der austauschbaren Wasserstoffionen des Lignins ist für die Beurteilung des Basenbindungsvermögens dieses bodenkundlich wichtigen Stoffes unumgänglich. Durch die Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffs erhält man Aufschluß über die Zahl der zum Kationenumtausch befähigten Oberflächenorte der Ligningrenzflächen. Die quantiative H-Ionenbestimmung an elektrodialysierten und möglichst aschereinen Ligninen stößt auf experimentelle Schwierigkeiten. Das Ligninteilchen erweist sich je nach seiner Vorgeschichte in der Herstellung und Reinigung als von recht unterschiedlicher Innenzugänglichkeit. Das nach der Dioxanbehandlung des Holzes gereinigte und wieder getrocknete Lignin bietet der Neutralisationsreaktion nur eine geringe zugängliche Oberfläche. Die Neutralisationsbeträge sind durchwegs gering, da ein Großteil des im Innern der Ligninkomplexe vor Zutritt des OH geschützten austauschfähigen Wasserstoffs nicht erfaßt wird. Die kontinuierliche Titration mit Lauge schaltet sich bei diesen relativ hydrophoben Präparaten aus, da sie offensichtlich zu tiefe Werte liefert.

Zur Untersuchung des Neutralisationsverhaltens des Lignins in Abhängigkeit von Vorgeschichte und der Dispersität des Präparates wurden folgende Versuche unternommen:

a) Kontinuierliche, potentiometrische Titration des Trockenlignins mit NaOH.
b) Diskontinuierliche, potentiometrische Titration des Trockenlignins mit NaOH.
c) Diskontinuierliche, potentiometrische Rücktitration alkalischer Na-Ligninsole mit HCl.
d) Kontinuierliche, konduktometrische Rücktitration alkalischer Na-Ligninsole mit HCl.

### a) Kontinuierliche, potentiometrische Titration des Trockenlignins mit NaOH.

0,500 g lufttrockenes und zuvor elektrodialysiertes, pulvriges Lignin — entsprechend 0,483 g Trockensubstanz — werden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit n/10 NaOH kontinuierlich mit der Antimonelektrode[11]) titriert. Schon bei sehr geringen NaOH-Konzentrationen steigt die $p_H$-Kurve stark an, um im alkalischen Gebiet erwartungsgemäß flacher zu verlaufen. Der Neutralpunkt ($p_H$ 7) ist bereits nach Zugabe von 0,06 Mäq NaOH/1 g Lignin erreicht. Der größte Teil des Lignins entzieht sich bei $p_H$ 7 als grobdisperser, kompakter und nur langsam peptisierender Bodenkörper der Neutralisation. Nur die an den Außenoberflächen der Ligninaggregate frei zugänglichen Wasserstoffionen werden durch die Reaktion erfaßt. Geringe Anteile dieser Oberflächenschichten werden dispergiert und lassen dadurch bei der Ablösung neue reaktionsfähige Oberflächen erscheinen. Bei $p_H$ 7 ist der Dispergierungseffekt noch gering, das über dem grobdispersen Lignin stehende Dispersionsmittel ist nur schwach braun gefärbt. Die kontinuierliche Elektrotitration des schwächer dispergierungsbereiten Ligninpulvers scheidet als Be-

[11]) Die Sb-Elektrode wurde vor jeder Titration durch Pufferlösungen geeicht.

stimmungsmethode des austauschbaren Wasserstoffs aus.

Die Titrationskurve der Tabelle XVIII zeigt im steilen Anstiegsgebiet einen wenig deutlichen Wendepunkt bei $p_H$ 8,5 und einem entsprechenden NaOH-Verbrauch von 0,083 Mäq/1 g Lignin.

Tabelle XVIII. Kontinuierliche potentiometrische Titration des Trockenlignins mit NaOH.

| Das System: 1 g Lignin in 100 ccm Wasser erreicht folgende $p_H$-Werte mit nebenstehenden NaOH-Zugaben | NaOH-Zugabe in Milliäquivalenten je g Lignin |
|---|---|
| 5,1 | ohne NaOH |
| 6,0 | 0,03 |
| 7,0 | 0,06 |
| 8,0 | 0,076 |
| 9,0 | 0,092 |
| 10,0 | 0,112 |
| 11,0 | 0,160 |

b) Diskontinuierliche, potentiometrische Titration des Trockenlignins mit NaOH. Bei der diskontinuierlichen, potentiometrischen Titration werden 0,500 g gereinigtes und trockenes Ligninpulver (entsprechend 0,483 g TS) im 100 ccm-Kölbchen in 80 ccm kohlensäurefreiem Wasser suspendiert und mit steigenden NaOH-Mengen versetzt. Das Gesamtvolumen der Ligninsuspensionen betrug in allen Fällen 100 ccm. Die mit Glasstopfen versehenen Kölbchen wurden zum Fernhalten von Sauerstoff und Kohlensäure paraffiniert und im Verlaufe der Wartezeit öfters geschüttelt. Nach vorbestimmten Zeiten wurden die $p_H$-Werte der Kölbcheninhalte mit der Sb-Elektrode gemessen. Die Titrationsergebnisse sind in Fig. 8 graphisch dargestellt. Als auffallendste Befunde ergeben sich:

1. Bei der kontinuierlichen Titration fallen die entsprechenden Neutralisationswerte stets tiefer aus als bei der diskontinuierlichen Titration. Die höheren Wartezeiten erlauben dem OH-Ion auch Wasserstoffionen zu erfassen, die unter der anfänglichen Teilchenoberfläche liegen.

2. Mit steigenden Wartezeiten bis zur Vornahme der Titration der Lignin-NaOH-Suspensionen steigt der OH-Verbrauch. Er erreicht nicht einmal bei Wartezeiten von 5 Monaten das Gleichgewicht. Die Ligninteilchen erwiesen sich bei den relativ geringen Angebotskonzentrationen an NaOH sehr dispergierungsresistent. Die oberflächlich verquollenen Ligningrenzflächen hemmen noch zusätzlich das weitere Eindringen des OH-Ions.

3. Die diskontinuierlich bestimmten Titrationskurven zeigen Wendepunkte; die Lage dieser Wendepunkte ist aber nach verschiedenen Wartezeiten nicht konstant. Chemische Umlagerungen oder Sprengungen von Brücken im Ligninkomplex können diese Wendepunktsverschiebungen bedingen.

4. Mit zunehmender Wartezeit steigt das Pufferungsvermögen der grobdispersen Ligninsuspensionen stark an. Die analogen Wendepunkte verschieben sich in Richtung höheren Laugeverbrauches und gegen tiefere $p_H$-Werte. Die Deutung dieser Wendepunkte stößt heute noch auf Schwierigkeiten. Weitere Untersuchungen hierüber sind notwendig. Enolisierungen spielen dabei wohl eine Rolle.

Tabelle XIX. Kennzahlen des höchsten Wendepunktes bei der diskontinuierlichen, potentiometrischen Titration des Lignins mit NaOH (NaOH-Verbrauch in Mäq/g Lignin).

| Wartezeit | 2 Tage | | 27 Tage | | 29 Tage | | 147 Tage | | 406 Tage | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $p_H$ | Mäq NaOH | $p_H$ | Mäq NaOH | $p_H$ | Mäq NaOH | $p_H$ | Mäq NaOH | $p_H$ | Mäq NaOH |
| höchster Wendep. | 11,0 | 0,31 | 9,5 | 0,33 | 8,9 | 0,37 | 7,5 | 0,37 | 7,2 | 0,37 |

5. Selbst nach langen Wartezeiten stellt sich beim Lignin kein eigentliches Neutralisationsgleichgewicht ein. Die Neutralisation verläuft sehr schleppend; die Neutralisationskurven vermögen daher nur einen Anhaltspunkt über den zu einem bestimmten Zeitpunkt herrschenden Zustand zu geben. Der Neutralisationseffekt wird dabei unter vergleichbaren Bedingungen (Konzentration des potentiell austauschbaren Wasserstoffs, gleiche Bindefestigkeit bzw. Dissoziierbarkeit des Wasserstoffs) durch die innere und äußere Dispersität des Lignins bestimmt. Das Lignin erscheint uns als zunächst ziemlich kompaktes Mikron oder Ultramikron, das erst bei der Aufdispergierung mit Alkalilaugen den größten Teil des im Teilcheninnern vorhandenen Austauschwasserstoffs dem OH-Ion freigibt. Die beobachteten Wendepunkte können daher bei diesem komplizierten Sachverhalt theoretisch nur schwer diskutiert werden. Es scheint uns

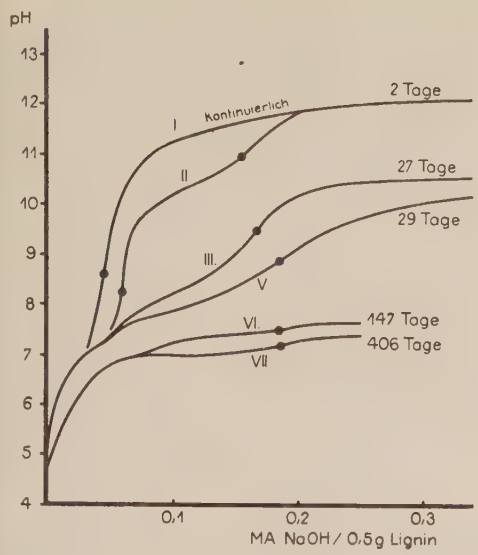



Fig. 8. Kontinuierliche und diskontinuierliche, potentiometrische Titration von H-Lignin mit NaOH.

nicht ausgeschlossen zu sein, daß das ähnliche Verhalten der Humusstoffe auf größere oder kleinere Anteile im Mikron eingebauten Lignins zurückzuführen ist; man vergleiche die Untersuchungen von H. Zadmard (122).

Die gleichen Schwierigkeiten in der Deutung der Titrationsergebnisse melden J. H. Payne, E. Fukunaga und R. Koijma (123) anläßlich der Untersuchung der Bagasse-Lignine, die als Säurelignine noch einen gröberen äußern Dispersitätsgrad als unser Dioxanlignin aufwiesen. An diesen Ligninen konnten die erwähnten Autoren keine ausgesprochenen Wendepunkte der Titrationskurven feststellen. Bei der kontinuierlichen Titration konnten auch bei unseren Versuchen keine solchen festgestellt werden. Payne und Mitarbeiter betonen überdies die unbefriedigende Reproduzierbarkeit von Parallelversuchen. Eigene Versuche über die Reproduzierbarkeit der Titrationskurven können dies bestätigen. Die Titrationsergebnisse mehrerer Parallelversuche müssen daher — wie dies auch bei biologischen Versuchen üblich ist — nach der Fehlerrechnung ausgewertet werden.

c) Diskontinuierliche, potentiometrische Rücktitration alkalischer Na-Lignin-sole mit HCl. Je 1,000 g lufttrockenes Lignin (entsprechend 0,966 g absolut trockenes Lignin) wird im 100 ccm-Kölbchen in 50 ccm n/10 NaOH dispergiert. Nach der Peptisation des Ligninpulvers zum dunkelbraunen und klaren Sol — das ohne Rückstand durch das Ultrafilter „Cella schnell" durchläuft — werden steigende Mengen n/10 HCl zum Na-Lignin zugegeben und mit destilliertem, $CO_2$-freiem Wasser zur 100 ccm-Marke aufgefüllt. Die $p_H$-Werte werden je nach dem Versuchsplan in einer Stunde bzw. nach 5 oder 19 Tagen nach der Ansetzung der Kolben mit der Sb-Elektrode gemessen.

Die Titrationsresultate finden sich in Fig. 9 zusammengestellt. Die erhaltenen Titrationskurven zeigen deutliche Wendepunkte, die aber zufolge der erneut konstatierten Zeitabhängigkeit des Versuches nur beschränkten Wert besitzen. Diese Kennzahlen gelten nur für die speziellen Versuchsbedingungen und dürfen nicht als Kennwerte des Lignins schlechthin bezeichnet werden.

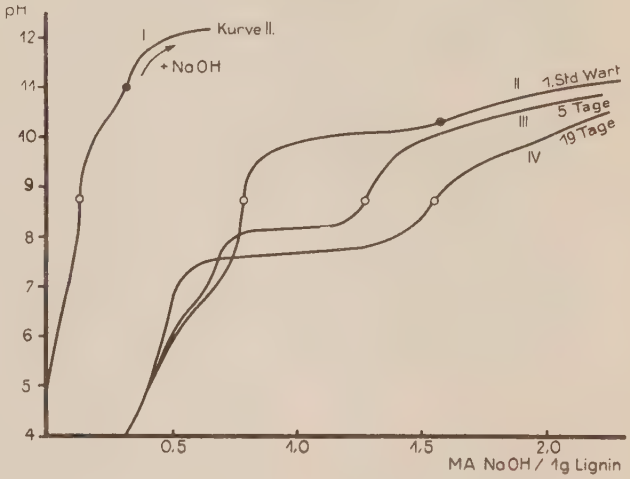



Fig. 9. Diskontinuierliche, potentiometrische Rücktitration des Na-Lignins mit HCl.

Erwartungsgemäß liegen die durch das feindisperse H-Lignin neutralisierten NaOH-Mengen höher als bei der direkten Titration. Der höhere Dispersitätsgrad des Na-Lignins wirkt sich aus. Bei höheren NaOH-Konzentrationen läßt sich bei der Rücktitration mit HCl ca. 1 Stunde nach Versuchsansatz ein ständig auftretender, wenn auch nicht sehr deutlicher Wendepunkt bei 2,5 Mäq NaOH feststellen. Dieser Laugeverbrauch stimmt mit der $NH_3$-Festlegung im Absorptionsversuch (Bancroft-Methode) in der Größenordnung überein, wo 2,76 Mäq $NH_3$ durch das Lignin gebunden werden (vgl. Fig. 7, S. 231).

Mit steigenden Wartezeiten flachen die Neutralisationskurven stark ab. Das Absinken der Titrationskurven gegen die Abszisse ist besonders deutlich, wenn durch Säurezugabe die ursprüngliche Angebotskonzentration an NaOH unter 1,5 Mäq/1 g Lignin abfällt. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß partielle Entladungen der

Lignin-Ultramikronen die Koagulation einleiten. Man stelle sich ein Na-Ligninsol vor, in dem zu einem Gramm H-Ligninpulver 5 Mäq NaOH zugegeben wurden. Durch die NaOH-Zugabe entsteht ein hochdisperses Na-Ligninsol, in dem die Lignin-Ultramikronen durch das gut dissozierende Na-Ion ein hohes elektrokinetisches Potential erhalten; dadurch wird der hohe Dispersitätszustand stabilisiert. Durch die Zugabe der für die Rücktitration benötigten Salzsäure entsteht um den einfallenden Säurestrahl grobdisperses H-Lignin. Bei kleinen Säuremengen dispergiert sich das H-Lignin rasch in der noch überschüssigen NaOH, indem die Wasserstoffionen desselben durch die freien OH-Ionen neutralisiert werden; es bildet sich wieder das Na-Lignin zurück.

Diese Redispergierung des primär um den einfallenden Säurestrahl gebildeten H-Lignins erfolgt sehr leicht, solange noch überschüssige NaOH im Sol vorhanden ist. Unseres Erachtens ist dies der Fall, solange im oben beschriebenen System nicht mehr als 2,5 Mäq NaOH zurücktitriert wurden. Unterhalb 2,5 Mäq NaOH, also bei noch höheren HCl-Zugaben, redispergiert das entstehende H-Lignin um so schlechter im Na-Ligninsol, je höher der Säurezusatz, je größer also der H-Ligninanteil wurde. Bei der Rücktitration des im NaOH-Überschuß dispergierten Na-Lignins können die verschiedenen Titrationsintervalle wie folgt gekennzeichnet werden.

Die partielle Entladung der Lignin-Ultramikronen im Gebiet zwischen 1,0 und 2,5 Mäq NaOH kann kapillaranalytisch auf Filtrierpapier

Tabelle XX.

1,0 g Lignin in 5,0 Mäq NaOH dispergiert. Diskontinuierliche Rücktitration mit HCl.

| Neutralisationsbereich | Kennzeichnung des Systems |
|---|---|
| 1. Je Gramm Lignin mehr als 2,50 Mäq NaOH | Hochdisperses Na-Lignin neben freier NaOH |
| 2. Um 2,5 Mäq NaOH | Hochdisperses Na-Lignin. Freie NaOH entsprechend der Na-Lignin-Hydrolyse. Nach der Zugabe der HCl wird das entstandene H-Lignin relativ rasch durch NaOH redispergiert. |
| 3. 2,5 bis 1,0 Mäq NaOH | Das bei der Zugabe der HCl entstehende H-Lignin redispergiert um so langsamer, je kleiner der NaOH-Anteil. In den H-Lignin-Aggregaten Einschluß von HCl. Verlangsamte Neutralisation des Na-Lignins und der NaOH. Partielle Entladung der gebildeten Na-H-Ligninteilchen. Abnahme des Dispersitätsgrades. |
| 4. um 0,8 Mäq NaOH | Weitgehende Entladungen der Na-Lignin-Ultramikronen. Rasche Koagulation. Sprunghafter Anstieg der Viskosität. |
| 5. unter 0,8 Mäq NaOH | H-Lignin flockt aus. In den H-Lignin-Aggregaten Einschluß von H-Na-Lignin. Langsamer Umtausch des Na-Ions gegen H-Ionen des Dispersionsmittels. |

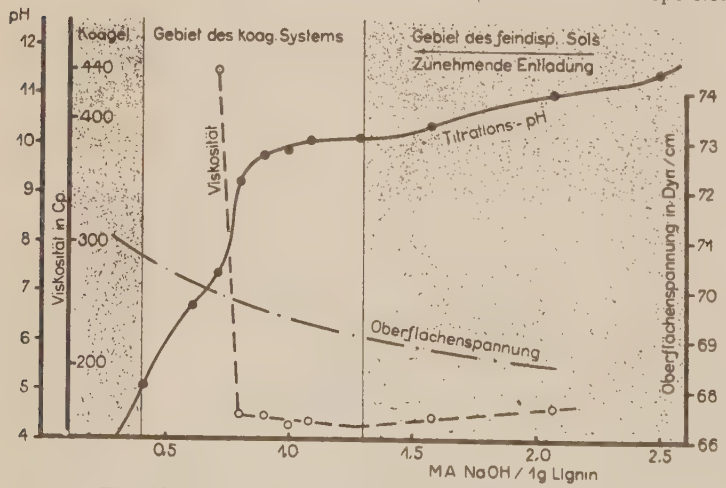



Fig. 10. Kennzeichnung der verschiedenen Titrationsgebiete bei der Rücktitration des Na-Lignins mit HCl.

nachgewiesen werden. Oberhalb 1,3 Mäq NaOH pro 1 g Lignin diffundiert das Ligninsol einheitlich durch die Filtrierpapierfläche, es sondert sich kein Saum vorauseilenden Dispersionsmittels ab. Unterhalb 1,3 Mäq NaOH/1 g Lignin zeigen sich typische Hellsäume rings um die braunen Ligninflecken; sie weisen auf eine gröbere Dispersität des Sols hin. Die Trennung des Dispersionsmittels von der dispergierten Phase in den Filterporen ist um so stärker, je kleiner die NaOH-Konzentration ist; unterhalb 0,8 Mäq erfolgt rasche Flockung und Sedimentation des Koagulates.

Die Veränderung des Titrationsverlaufes mit der Zeit deuten wir an Hand der in Tabelle XX dargelegten Beobachtungen, wie folgt:

Bei der diskontinuierlichen Rücktitration entstehen bei höheren Säurezugaben gröberdisperse Ligninaggregate. Oberhalb 0,8 Mäq NaOH (entsprechend $<$ 4,2 Mäq HCl-Zugabe auf 5,0 Mäq Angebotskonzentration an NaOH) entstehen primär H-Ligninflocken mit HCl-Einschluß. Durch das verquollene H-Ligninpolyon diffundiert langsam HCl und neutralisiert weitere Na-Ligninteilchen oder durch Hydrolyse entstandene NaOH. Die Titrations-$p_H$-Zahlen sinken auf tiefere Werte, der NaOH-Verbrauch steigt. Man vergleiche diesbezüglich die Titrationskurven II, III und IV, deren „Wendepunkte" mit steigender Wartezeit deutlich in Richtung höheren Laugeverbrauches verschoben werden.

Unterhalb 0,8 Mäq NaOH (entsprechend $>$ 4,2 Mäq HCl-Zugabe auf 5,0 Mäq Angebotskonzentration an NaOH) ist der Säurezusatz derart hoch, daß zunächst ein Ligningel mit offensichtlichem Einschluß von Na-H-Lignin-Ultramikronen in der sauren Gelmasse entsteht. Durch langsamen Umtausch des Na-Ions der Ligningrenzflächen gegen H-Ionen des Dispersionsmittels steigen die entsprechenden $p_H$-Werte des Systems etwas an, wie dies die Kurvenschar II, III und IV anzeigt.

Zwischen 0,6 und 1,5 Mäq NaOH/1 g Lignin liegt das Gebiet der größten Pufferung.

Tabelle XXI. Kennzahlen der diskontinuierlichen, potentiometrischen Rücktitration alkalischer Na-Ligninsole mit HCl.

| | II 1 Stunde Wartezeit | | III 5 Tage Wartezeit | | IV 19 Tage Wartezeit | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $p_H$ | Mäq NaOH | $p_H$ | Mäq NaOH | $p_H$ | Mäq NaOH |
| Wendepunkt 1 . . . . | 8,75 | 0,78 | 8,75 | 1,27 | 8,75 | 1,55 |
| Wendepunkt 2 . . . . | 11,5 | 2,50 | — | — | — | — |

d) Kontinuierliche, konduktometrische Rücktitration alkalischer Na-Ligninsole mit HCl.

α) Konduktometrische Titration einfacher, niedrigmolekularer, aromatischer Verbindungen. Eine Reihe aromatischer Verbindungen, wie Phenol, Benzoesäure, p-oxy-Benzoesäure, Pyrogallol und Protokatechusäure, wurden konduktometrisch mit NaOH bzw. mit HCl titriert. Aus dem Titrationsverhalten dieser aromatischen Verbindungen können eventuell einige Rückschlüsse auf das Titrationverhalten des untersuchten Lignins gezogen werden.

Die erhaltenen Titrationskurven sind in Fig. 11 dargestellt. Die Benzoesäure läßt sich erwartungsgemäß sehr gut konduktometrisch titrieren; der Titrationsendpunkt zeigt sich durch deutlichen Kennpunkt der Kurve an. Das Phenol erweist sich ebenfalls als gut geeignet zur konduktometrischen Gehaltsbestimmung. Wie bei der Karboxylgruppe der Benzoesäure macht sich hier die Neutralisation des phenolischen Hydroxyls durch einen scharfen Kennpunkt der Kurve bemerkbar. Die p-oxy-Benzoesäure zeigt sowohl für das phenolische Hydroxyl als auch für die Karboxylgruppe die entsprechenden Kennpunkte in der Titrationskurve. Sie läßt sich wie eine gewöhnliche zweibasische Säure konduktometrisch titrieren. Beim Pyrogallol ist bei Zugabe von NaOH nur die erste Hydroxylgruppe durch einen scharfen Knickpunkt der Kurve ausgezeichnet, während sich die zweite und dritte Hydroxylgruppe kaum erkennen

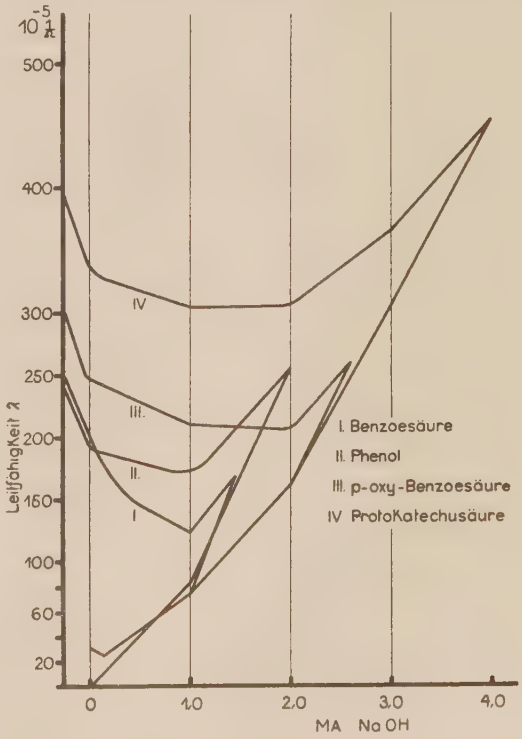



Fig. 11. Konduktometrische Titration von je ein Millimol Benzoesäure, Phenol, p-oxy-Benzoesäure und Protokatechusäure mit NaOH bzw. HCl.

lassen. Besser treten die Absättigungspunkte dieser zweiten und dritten Hydroxyle bei der Rücktitration der unter Sauerstoffabschluß titrierten alkalischen Pyrogallollösung mit HCl auf. Die sauerste Hydroxylgruppe gibt sich wieder durch den schärfsten Knick der Kurve kund. Die Protokatechusäure läßt bei der Zugabe von NaOH neben der Karboxylgruppe ebenfalls nur das erste phenolische Hydroxylradikal deutlich in Erscheinung treten, das zweite Hydroxyl macht sich erst bei der Rücktitration der alkalischen Lösung deutlicher bemerkbar und gestattet dabei seine Bestimmung.

*β*) Konduktometrische Titration der Ligninsole. Wird ein mitteldisperses H-Ligninsol, hergestellt durch Einrühren einer Dioxanlignin-Lösung in Wasser, konduktometrisch mit n/10 NaOH titriert, so stellt sich ein konstanter Leitfähigkeitswert nur sehr langsam ein. Es wurden zur Beschleunigung des Neutralisationsvorganges hochdisperse Na-Ligninsole hergestellt, die mit n/10 HCl unter Stickstoffatmosphäre konduktometrisch zurücktitriert wurden.

0,5 oder 1,0 g lufttrockenes H-Lignin (entsprechend 0,482 oder 0,964 g Trockensubstanz) werden in 25 ccm bzw. 50 ccm n/10 NaOH dispergiert. Zum klaren, dunkelbraunen Sol werden 175 ccm bzw. 150 ccm doppeltdestilliertes Wasser zugefügt; das Gesamtvolumen des Sols beträgt 200 ccm. Das Sol wird zwischen den platinierten Elektroden dauernd gerührt, nur bei der Messung wird das Rührwerk abgestellt. Die Temperatur des Thermostaten betrug in allen Versuchen 20,0° C $\pm$ 0,05° C.

Das alkalische Na-Ligninsol enthält vor Titrationsbeginn einen Überschuß an freier NaOH. Durch die Zugabe von HCl sinkt die Leitfähigkeit zunächst annähernd linear mit der NaOH-Neutralisation ab. Bei fortgesetzter Zugabe an HCl streben die Leitfähigkeitswerte einem flachen Minimum zu, um von dort wieder mit zunehmender HCl-Konzentration zunächst langsam, darauf, beim Auftreten freier HCl, stark anzusteigen. Das nunmehr salzsäurehaltige, grobflockige Lignin wird hierauf mit NaOH konduktometrisch titriert. Die Titrationskurve liegt wegen der Anwesenheit des gutleitenden NaCl höher als die erste Titration, wo das Na-Lignin mit HCl zurücktitriert wurde. Nach Zusatz von 5 Mäq NaOH wird das nunmehr alkalische Na-Ligninsol zum zweiten Mal mit HCl zurücktitriert. Die Titrationskurven ergeben einige charakteristische Kennpunkte, die entweder als Minimumstellen oder als eigentliche Knickpunkte in Erscheinung treten. Von diesen Kennpunkten der Titrationskurven sind die Minima bei 2,6 Mäq und bei 0,38 Mäq NaOH/1 g Lignin bei allen Parallelversuchen erkennbar.

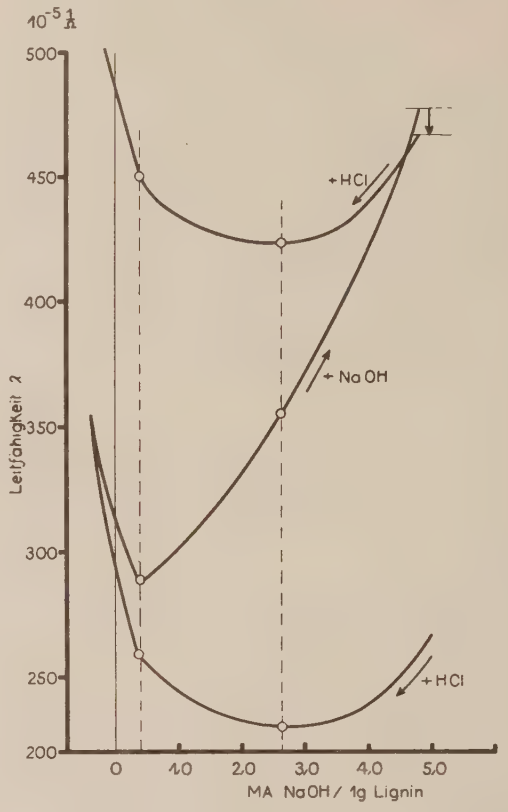



Fig. 12. Konduktometrische Titration von Lignin.

Bei der konduktometrischen Titration von Basen und Säuren hängt die Änderung der Leitfähigkeit in erster Linie von der Veränderung der Konzentration freibeweglicher H- und OH-Ionen ab. Bei einer mehrbasischen Säure ist bei gegebener Säurekonzentration die Zahl der freien H-Ionen vom Dissoziationsgrad der einzelnen Säurestufen abhängig. Bei der Titration mit NaOH werden zunächst die H-Ionen der „sauersten", d. h. stärkst dissoziierenden Radikale neutralisiert, nach deren Absättigung ändert sich die Leitfähigkeit des Systems sprunghaft. Die Deutlichkeit solcher Knickpunkte der Titrationskurve hängt ab:

1. von der absoluten Größe der Dissoziationskonstanten und vom Unterschied der Dissoziationskonstanten der verschiedenen sauren Radikale;

2. vom Unterschied der Anionenbeweglichkeit;

3. von der Hydrolyse der entstehenden Metallverbindungen.

Die Knickpunkte oder Minimumstellen der konduktometrischen Titrationskurven werden um so weniger ausgeprägt, je kleiner die Unterschiede in den Dissoziationskonstanten der verschiedenen Säureradikale und je größer die Hydrolyse der entstehenden Neutralisationsprodukte sind. Das bei der Rücktitration NaOH-alkalischer Systeme mit HCl entstehende NaCl drängt diese Hydrolyse etwas zurück. Aus diesem Grunde kommen wohl die Kennpunkte bei der Rücktitration der Na-Verbindungen der Protokatechusäure mit HCl schärfer zum Ausdruck als bei der Direkttitration mittels NaOH.

Bedeutend komplexer als bei den relativ einfachen aromatischen Modellverbindungen liegen die Verhältnisse beim Lignin. Das Ligninteilchen darf wohl als polybasische Säure betrachtet werden, in dem die einzelnen Säureradikale je nach ihrer chemischen Natur, ihrer Stellung an den Ligninbausteinen und ihrer topographischen Lagerung im Lignin-Ultramikron sehr unterschiedliche Säurestärke besitzen, wobei zahlreiche Säureradikale nur kleinere Unterschiede in den Dissoziationskonstanten aufweisen. Die Neutralisation solcher in der Stärke nicht wesentlich verschiedener Säureradikale äußert sich daher in der Titrationskurve nur durch sehr schwache Knickpunkte oder sehr flache Minima.

Es hält bei diesen konduktometrischen Titrationen der Ligninsole einigermaßen schwer, eine genaue Übereinstimmung der Kennwerte bei vergleichbaren Parallelversuchen zu erhalten. Kleine Änderungen in der Dispersität des Lignins — Oxydationen werden weitmöglichst durch das Arbeiten in $N_2$-Atmosphäre ausgeschlossen — wirken sich auf eine kleinere oder größere Verschiebung dieser Kennpunkte aus.

Aus Parallelversuchen werden daher die experimentell ermittelten Minima oder Knickpunkte der Titrationskurven statistisch behandelt, wobei die Mittelwerte und deren Fehler berechnet werden. Dabei wurden auch die nur schwach in Erscheinung tretenden Knickpunkte (eingeklammerte Werte) unter sich gruppiert und gemittelt.

Tabelle XXII. Kennpunkte der konduktometrischen Titrationskurven, berechnet in Mäq-NaOH/1 g Lignin.

| Versuchsnummer | Kennpunkte der Titrationskurven (Mäq NaOH/1 g Lignin) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,31 | 0,33 | (1,80) | (2,03) | 2,22 | (3,07) |
| 2 | 0,35 | 0,35 | (1,89) | (2,03) | 2,61 | (3,19) |
| 3 | 0,35 | 0,35 | (1,93) | (2,32) | 3,03 | (3,07) |
| 4 | 0,43 | 0,46 | (2,34) | (2,38) | 2,73 | (3,48) |
| 5 | 0,43 | 0,43 | (2,15) | (2,40) | 2,61 | (3,34) |
| Mittelwerte | **0,37** | **0,38** | (2,02) | (2,23) | **2,64** | (3,23) |
| Fehler des Mittelwertes | ± 0,02 | ± 0,03 | ± (0,10) | ± (0,08) | ± 0,13 | ± (0,08) |

Unter der großen Zahl möglicher Kennpunkte treten in der Leitfähigkeitskurve des neutralisierten Lignins nur zwei deutlich in Erscheinung, der eine findet sich bei 0,37 Mäq NaOH, der zweite bei 2,64 Mäq NaOH/1 g Lignin. Diese Kennpunkte fanden sich bei der diskontinuierlichen Titration des Lignins mit NaOH (vgl. Tabelle XIX) und bei der diskontinuierlichen Rücktitration des feindispersen Na-Lignins (vgl. Tabelle XXI) wie auch bei der Ammoniakadsorption am Lignin (vgl. Fig. 7).

Die Titrationsergebnisse an Dioxanlignin sind durch ihre große Abhängigkeit von der Momentandispersität des Lignins recht unbefriedigend. Die Vorgeschichte des Ligninpräparates, die Art des Neutralisierens und die Dauer der Laugeeinwirkung beeinflussen das Resultat sehr stark. Aus den Titrationen lassen sich unter günstigen Dispersitätsbedingungen Umtauschkapazitäten von 2,50 bis 2,80 Mäq/1 g bestimmen. Diese Werte werden aber nur bei relativ hohen $p_H$-Werten erreicht. An der Basenbindung sind offensichtlich phenolische Hydroxyle beteiligt.

In diesem Zusammenhang können noch direkte Bestimmungen der Umtauschkapazität des Dioxanlignins angeführt werden:

Zu einem Ligninsol, hergestellt durch Fällen einer Na-alkalischen Ligninlösung mit HCl und darauffolgender Elektrodialyse des entstehenden Sols, werden steigende Mengen $Ba(OH)_2$ zugegeben. Die Suspension weist ein $p_H$ von 11,2 auf; das Bariumlignin scheidet sich grobflockig ab. Aus dem Gehalt der klaren überstehenden $Ba(OH)_2$-Lösung wird der adsorbierte Ba-Anteil berechnet. Je Gramm Lignin werden maximal 2,67 Mäq Barium festgelegt, was mit den Titrationsergebnissen, die oben diskutiert wurden, leidlich übereinstimmt. Bei tieferen $p_H$-Werten der Lösungen werden selbstredend kleinere Kationenmengen chemosorptiv am Lignin festgelegt.

So ergaben Versuche mit Ba-Azetatlösungen von $p_H$ 6,8 maximale Ba-Adsorptionen von 0,3 bis 0,34 Mäq/1 g Lignin einen Wert, der rein zufällig mit dem bei der Titration erörterten Kennpunkt von 0,37 größenmäßig zusammenfällt.

### 5. Die Sauerstoffaufnahme des Dioxanlignins.

In alkalischer Lösung macht sich eine starke Veränderlichkeit des Lignins bemerkbar, sobald man nicht auf strenges Fernhalten des Sauerstoffes achtet. Nach H. Schrader, F. Fischer und H. Tropsch (124) nimmt das Lignin in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff auf. Die Verfasser bezeichnen diesen Vorgang als Autoxydation des Lignins. Unter vergleichbaren Bedingungen geben sie folgende $O_2$-Aufnahmen bekannt:

| | Sauerstoffäquivalente[12]) |
|---|---|
| 1 g Zellulose (nach 41 Tagen) . . . . | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
| 1 g Holzmehl (Kiefer) (nach 41 Tagen) | $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
| 1 g Lignin (nach 41 Tagen) . . . . . | $7{,}3 \cdot 10^{-3}$ |

H. Ditz und R. May (125) berechnen aus den Angaben von H. Schrader (124), daß das in der Zellwand des Holzes eingebaute Lignin ein höheres Sauerstoffabsorptionsvermögen als das aus dem Holz isolierte Ligninpräparat besitzt. Die Verfasser erklären dies durch geringe Mengen Mangan, die im Holz als Sauerstoffüberträger dienen.

Die Ligninoxydation spielt bei den Humifizierungsprozessen eine Hauptrolle. Als wesentlichste Oxydationsprodukte entstehen dabei — worauf S. Odén (126) hinweist — Huminsäuren, daneben auch Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und ferner Phenolkarbonsäuren. Zwischen dem Lignin und den Huminsäuren bestehen wohl zahlreiche Oxydationszwischenstufen. Die Oxydation des Lignins schafft dispergierungsbereitere, hydrophilere Produkte, die zudem ein höheres Basenbindungsvermögen besitzen müssen. Durch die Oxydation wird das ursprünglich ziemlich kompakte und daher reaktionsträge Lignin-Ultramikron gelockert und zu zahlreichen topochemischen Reaktionen befähigt, die im Bodenprofil der verschiedenen Klimatypen zu den unterscheidbaren Humusarten führen. Die Untersuchung der Ligninoxydation im Zusammenhang mit einigen kolloidchemischen Eigenschaften (Basenbindung, Dispergierungsbereitschaft) ist bodenkundlich interessant.

[12]) Sauerstoffäquivalent 0 = 16,00 g Sauerstoff.

Methodik der Versuche: Je 1,00 g elektrodialysiertes und trockenes Dioxanlignin wird je in einen 100 ccm-Rundkolben eingewogen und hierauf mit bestimmten Konzentrationen NaOH, KOH, MgO, CaO, $Ba(OH)_2$, $NH_4OH$ und $CaCO_3$ versetzt. Mit destillertem, sauerstoffgesättigtem Wasser wird das Gesamtvolumen des Systems auf 50 ccm gebracht. Das Absorptionsgefäß wird mittels Vakuumschlauch an eine 50 ccm-Gasbürette angeschlossen. Als Absperrflüssigkeit dient sauerstoffgesättigtes Wasser. Die Temperatur des ± thermokonstanten Raumes betrug während der 37tägigen Versuchsdauer 14,5° C ± 1° C. Die Volumenablesungen wurden stets auf 0° C und 760 mm Hg-Druck reduziert. Die aufgenommenen Sauerstoffmengen wurden in Mäq Sauerstoff je Gramm Lignin angegeben. 1 Mäq O entspricht 0,0160 g O und 11,207 ccm Volumen.

Zur Abklärung eventuell vorhandener Oxydationsbegünstigungen durch die im Boden stets anwesenden Sesquioxyde wurden einige Versuche mit in 5 Mäq NaOH enthaltenen $Fe(OH)_3$ und $Mn(OH)_3$ durchgeführt. Ein Nullversuch wird mit Lignin und destilliertem Wasser angesetzt.

In den Tabellen XXIII und XXIV sind die Sauerstoffaufnahmen der verschiedenen Systeme als Funktion der Zeit eingetragen. In den Fig. 13 bis 16 finden sich diese Resultate graphisch wiedergegeben. Die von 1 g Lignin in den verschiedenen Dispersionsmitteln nach 36,6 Tagen Versuchsdauer aufgenommenen Sauerstoffmengen sind in der Tabelle XXIV zusammengestellt.

a) Die Sauerstoffaufnahme steigt bei höherem NaOH-Gehalt des Dispersionsmittels. Während die O-Aufnahme mit 3 Mäq NaOH nach 36,6 Tagen scheinbar einem Endzustand entgegenstrebt, bleiben die Aufnahmekurven mit höheren Alkalihydroxydgehalten steiler. Es ist möglich, daß in höheren Alkalihydroxydkonzentrationen das Ligninteilchen durch Alkali und durch die Oxydation verändert wird.

b) Gleiche Konzentrationen NaOH und KOH führen zur praktisch gleichen Sauerstoffaufnahme nach 36,6 Tagen. Die O-Aufnahme erfolgt im Falle des KOH anfänglich rascher als im NaOH-alkalischen Dispersionsmittel. Die etwas intensivere Dispergierungswirkung des KOH führt wohl zu einer rascheren Zerteilung des Lignins; H. Zadmard (127) fand ähnliche Effekte bei Wasserstoffhumus.

c) Die Sauerstoffaufnahme an Lignin steigt mit zunehmender Basenstärke und steigender Lösungskonzentration des Hydroxydes im Dispersionsmittel (Fig. 13). Unter den Erdalkali-

Tabelle XXIII. Sauerstoffaufnahme des Lignins, in Milliäquivalenten Sauerstoff je Gramm Lignin.

| Tage | 1. in 3 Mäq NaOH | 2. in 5 Mäq NaOH | 3. in 7 Mäq NaOH | 4. in 5 Mäq KOH | 5. in 5 Mäq $Ba(OH)_2$ | 6. in 5 Mäq CaO | 7. in 5 Mäq MgO | 8. in 5 Mäq $CaCO_3$ | 9. in 5 Mäq $NH_4OH$ | 10. in 5 Mäq NaOH + 1 Mäq $Fe(OH)_3$ | 11. in 5 Mäq NaOH + 1 Mäq $Mn(OH)_3$ | 12. in Wasser |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,7 | 1,54 | 1,56 | 1,61 | 2,10 | 1,56 | 1,70 | 1,11 | 0,85 | 1,03 | 1,56 | 1,16 | 0,42 |
| 1,6 | 2,16 | 2,26 | 2,31 | 2,88 | 2,21 | 1,91 | 1,67 | 1,34 | 1,67 | 2,27 | 1,86 | 0,73 |
| 2,6 | 3,01 | 2,73 | 2,81 | 3,66 | 2,63 | 2,49 | 2,50 | 1,85 | 2,22 | 2,74 | 2,56 | 0,99 |
| 3,6 | 3,51 | 3,16 | 3,22 | 4,17 | 2,94 | 2,82 | 2,81 | 2,17 | 2,45 | 3,17 | 3,04 | 1,24 |
| 4,6 | 3,63 | 3,51 | 3,55 | 4,28 | 3.20 | 3,03 | 2,90 | 2,20 | 2,56 | 3,51 | 3,37 | 1,29 |
| 6,6 | 4,49 | 4,06 | 4,16 | 5,10 | 3,58 | 3,65 | 3,47 | 2,83 | 3,03 | 3,95 | 3,80 | 1,55 |
| 7,6 | 4,50 | 4,16 | 4,26 | 5,30 | 3,62 | 3,71 | 3,48 | 2,98 | 3,06 | 4,05 | 3,84 | 1,66 |
| 8,6 | 4,77 | 4,44 | 4,56 | 5,47 | 3,85 | 4,03 | 3,94 | 3,23 | 3,36 | 4,34 | 4,06 | 1,73 |
| 9,6 | 4,92 | 4,62 | 4,76 | 5,65 | 4,00 | 4,10 | 4,05 | 3,30 | 3,45 | 4,52 | 4,24 | 1,76 |
| 10,6 | 4,95 | 4,78 | 4,95 | 5,70 | 4,15 | 4,10 | 4,08 | 3,43 | 3,51 | 4,63 | 4,38 | 1,81 |
| 11,6 | 4,96 | 4,98 | 5,15 | 5,75 | 4,34 | 4,14 | 4,10 | 3,45 | 3,60 | 4,78 | 4,39 | 1,85 |
| 13,6 | 5,06 | 5,22 | 5,44 | 5,87 | 4,54 | 4,27 | 4,14 | 3,51 | 3,68 | 5,10 | 4,47 | 1,96 |
| 14,6 | 5,10 | 5,30 | 5,57 | 5,95 | 4,65 | 4,34 | 4,22 | 3,59 | 3,81 | 5,19 | 4,52 | 2,01 |
| 15,6 | 5,11 | 5,45 | 5,71 | 5,96 | 4,76 | 4,35 | 4,23 | 3,60 | 3,84 | 5,34 | 4,71 | 2,10 |
| 16,6 | 5,14 | 5,54 | 5,86 | 5,99 | 4,84 | 4,38 | 4,25 | 3,63 | 3,91 | 5,43 | 4,78 | 2,15 |
| 18,6 | 5,29 | 5,76 | 6,06 | 6,14 | 5,11 | 4,50 | 4,30 | 3,71 | 4,08 | 5,64 | 4,96 | 2,28 |
| 21,6 | 5,35 | 5,91 | 6,41 | 6,21 | 5,34 | 4,66 | 4,36 | 3,80 | 4,26 | 5,71 | 4,99 | 2,46 |
| 23,8 | 5,44 | 6,10 | 6,65 | 6,27 | 5,51 | 4,70 | 4,48 | 3,87 | 4,32 | 5,92 | 5,14 | 2,52 |
| 24,6 | 5,45 | 6,15 | 6,75 | 6,30 | 5,60 | 4,73 | 4,47 | 3,88 | 4,36 | 5,97 | 5,15 | 2,60 |
| 25,7 | 5,48 | 6,25 | 6,86 | 6,35 | 5,68 | 4,74 | 4,47 | 3,89 | 4,38 | 6,06 | 5,17 | 2,63 |
| 27,6 | 5,49 | 6,32 | 7,02 | 6,35 | 5,80 | 4,75 | 4,47 | 3,88 | 4,40 | 6,10 | 5,18 | 2,74 |
| 28,6 | 5,50 | 6,34 | 7,10 | 6,36 | 5,86 | 4,80 | 4,44 | 3,87 | 4,45 | 6,07 | 5,19 | 2,77 |
| 29,6 | 5,54 | 6,41 | 7,16 | 6,43 | 5,93 | 4,84 | 4,48 | 3,93 | 4,50 | 6,11 | 5,21 | 2,85 |
| 31,6 | 5,60 | 6,49 | 7,32 | 6,49 | 6,01 | 4,90 | 4,52 | 3,97 | 4,53 | 6,19 | 5,23 | 2,92 |
| 32,9 | 5,61 | 6,56 | 7,43 | 6,51 | 6,11 | 4,94 | 4,53 | 3,97 | 4,57 | 6,25 | 5,28 | 3,02 |
| 34,6 | 5,63 | 6,59 | 7,52 | 6,54 | 6,20 | 4,97 | 4,54 | 3,98 | 4,62 | 6,27 | 5,29 | — |
| 36,6 | 5,68 | 6,66 | 7,63 | 6,59 | 6,29 | 5,02 | 4,57 | 3,99 | 4,63 | 6,33 | 5,36 | 3,14 |

Tabelle XXIV. Sauerstoffaufnahme des Dioxanlignins nach 36,6 Tagen in Mäq Sauerstoff/1 g Lignin.

| Elektrolyt in 50 ccm Dispersionsmittel | Sauerstoffaufnahme in Mäq |
|---|---|
| 3 Mäq NaOH | 5,68 |
| 5 Mäq NaOH | 6,66 |
| 7 Mäq NaOH | 7,63 |
| 5 Mäq KOH | 6,59 |
| 5 Mäq $Ba(OH)_2$ | 6,29 |
| 5 Mäq CaO | 5,02 |
| 5 Mäq MgO | 4,57 |

| Elektrolyt in 50 ccm Dispersionsmittel | Sauerstoffaufnahme in Mäq |
|---|---|
| Reines Wasser | 3,14 |
| 5 Mäq $NH_4OH$ | 4,63 |
| 5 Mäq $CaCO_3$ | 3,99 |
| 5 Mäq NaOH mit 1 Mäq $Fe(OH)_3$ | 6,33 |
| 5 Mäq NaOH mit 1 Mäq $Mn(OH)_3$ | 5,36 |

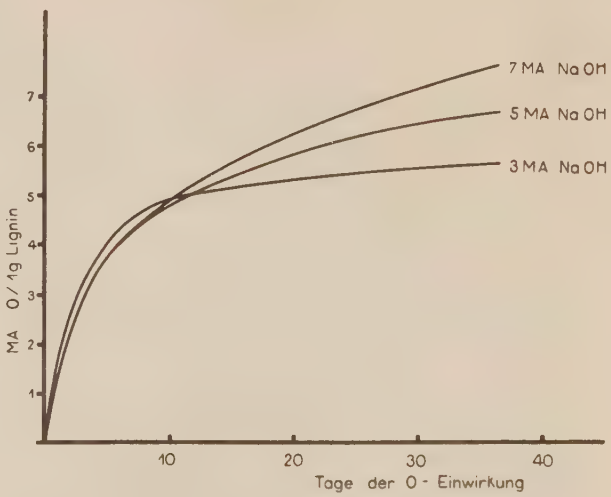



Fig. 13. Sauerstoff-Aufnahme von Lignin, dispergiert in Natronlauge verschiedener Konzentration.

hydroxyden besitzt das schwerlösliche $Mg(OH)_2$ den kleinsten Effekt, die O-Aufnahme steigt über $Ca(OH)_2$ zum leichter löslichen $Ba(OH)_2$. Das stark dissoziierte und vollkommen im Dispersionsmittel gelöste $Ba(OH)_2$ führt zu einer O-Festlegung, die nur wenig unterhalb jener mit

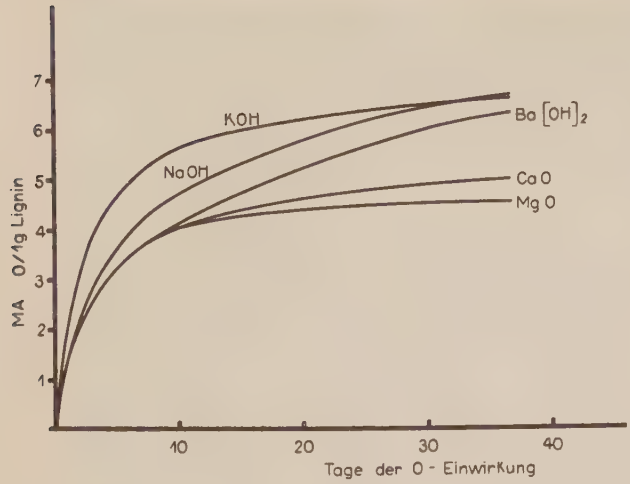



Fig. 14. Sauerstoff-Aufnahme von Lignin, dipergiert in Wasser mit je 5 Mäq (MA) KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, CaO, MgO.

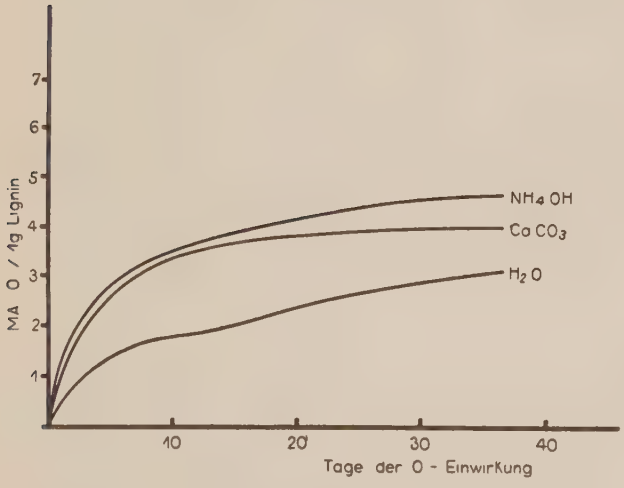



Fig. 15. Sauerstoff-Aufnahme von Lignin in wässeriger Suspension mit Zusätzen von $NH_4OH$, $CaCO_3$ und Wasser allein.

NaOH und KOH gleicher Normalkonzentration liegt. In den Erdalkalilaugen werden die Lignine nur wenig zerteilt, sie liegen gröberdispers vor.

d) Fein zerteiltes $CaCO_3$ vermag durch die alkalische Hydrolyse die Sauerstoffaufnahme des Lignins deutlich zu verstärken. Dieser Effekt ist bodenkundlich interessant, da die Humifizierung in den alkalischen Kalkböden, besonders bei inniger Durchmischung von Mineralerde und organischer Substanz rascher zu verlaufen scheint als bei sauren Bodenreaktionen. Vergleichbare $NH_4OH$-Konzentrationen vermögen, besonders bei längeren Reaktionszeiten, die Sauerstoffaufnahme im Vergleich zum unlöslicheren $CaCO_3$ deutlich zu verstärken. Auch diese Feststellung ist bodenkundlich beachtenswert, sie liegt im Rahmen des Erwarteten. In reinem Wasser dispergiertes Lignin zeigt ebenfalls eine beachtenswerte Sauerstoffaufnahme. Die O-Aufnahme scheint, wie dies auch Parallelversuche bestätigen, mit zunehmender Reaktionszeit eher verstärkt zu werden. Wir führen dies vorläufig auf eine Quellung und Lockerung des Ligninkomplexes im Dispersionsmittel zurück, wobei an den hydratisierten Ligningrenzflächen die Sauerstoffbindung erleichtert erfolgt. In reinem Wasser finden sich aber bedeutend kleinere Oxydationsbeträge als bei Gegenwart alkalisch reagierender Elektrolyte.

e) Die Gegenwart des in NaOH suspendierten $Fe(OH)_3$ und $Mn(OH)_3$ zeigt keine Steigerung der Sauerstoffaufnahme durch das Lignin. Diese Begleitstoffe hemmen in den angewandten Konzentrationen deutlich die O-Festlegung am Lignin. Da bereits H. Ditz und R. May (loc. cit. Nr. 125) auf eine mögliche Förderung der Sauerstoffübertragung auf das Lignin durch Mn hinwiesen, und diese Erscheinung für die Humifizierungsprozesse im stets Mn-haltigen Boden eine Rolle spielen kann, müssen die Versuche hierüber noch verfeinert und sinngemäß variiert werden.

Einige Eigenschaften des oxydierten Dioxanlignins. Im Gegensatz zum frischen, nichtoxydierten Lignin erweisen sich die oxydierten Lignine, besonders die Ligninsäuren, als hydrophiler, dispergierungsbereiter (vgl. Fig. 6), sie werden damit in wässerigen Dispersionsmitteln reaktionsbereiter. Das Basenbindungsvermögen ist bei den oxydierten Ligninen höher als bei den nichtoxydierten, schon bei kleinerem $p_H$ lassen sich beachtenswerte Mengen Wasserstoffionen neutralisieren, was auf eine größere Säurestärke der sauren Radikale im oxydierten Lignin schließen läßt.

Die aus dem Sauerstoffabsorptionsversuch entnommenen Ligninproben werden elektrometrisch mit HCl, unter Verwendung der Antimonelektrode, zurücktitriert. Als Titrationsendpunkt wird in sämtlichen Systemen $p_H$ 8 gewählt. Es entspricht dies einer weitverbreiteten agrikulturchemischen Übung, da alkalische Böden oder alkalische Humusformen diesen $p_H$-Wert häufig zeigen. Der durch das oxydierte Lignin verbrauchte Laugenanteil ist erwartungsgemäß größer, als beim nichtoxydierten Lignin beobachtet werden konnte.

Tabelle XXV. Laugeverbrauch durch 1,00 g oxydiertes Dioxanlignin. Titrationsendpunkt $p_H$ 8. Potentiometrische Rücktitration mit HCl.

| System | Mäq verbrauchten Hydroxydes bis $p_H$ 8 | Sauerstoffaufnahme in Mäq/1 g |
|---|---|---|
| 5 Mäq NaOH + unoxydiertes Lignin | 1,40 | — |
| 3 Mäq NaOH + oxydiertes Lignin | 2,48 | 5,68 |
| 5 Mäq NaOH + oxydiertes Lignin | 3,84 | 6,66 |
| 7 Mäq NaOH + oxydiertes Lignin | 4,70 | 7,63 |
| 5 Mäq KOH + oxydiertes Lignin | 3,80 | 6,59 |
| 5 Mäq $NH_4OH$ + oxydiertes Lignin | 2,48 | 4,63 |
| 5 Mäq $Ba(OH)_2$ + oxydiertes Lignin | 4,56 | 6,29 |
| 5 Mäq CaO + oxydiertes Lignin | 4,08 | 5,02 |
| 5 Mäq MgO + oxydiertes Lignin | 3,66 | 4,57 |

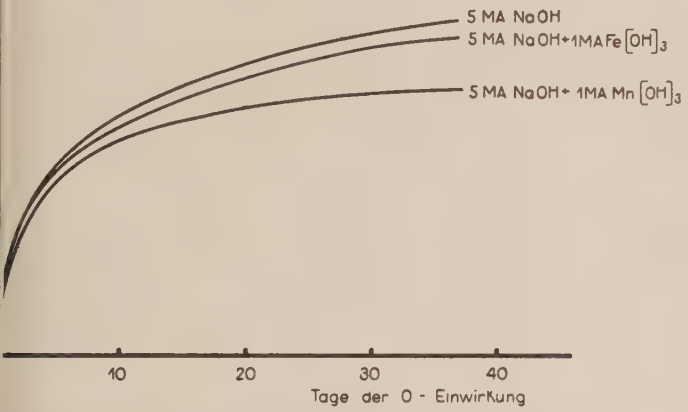



Fig. 16. Sauerstoff-Aufnahme von Lignin, dispergiert in 5 Mäq (MA) NaOH unter Zusatz von 1 Mäq Fe und Mn.

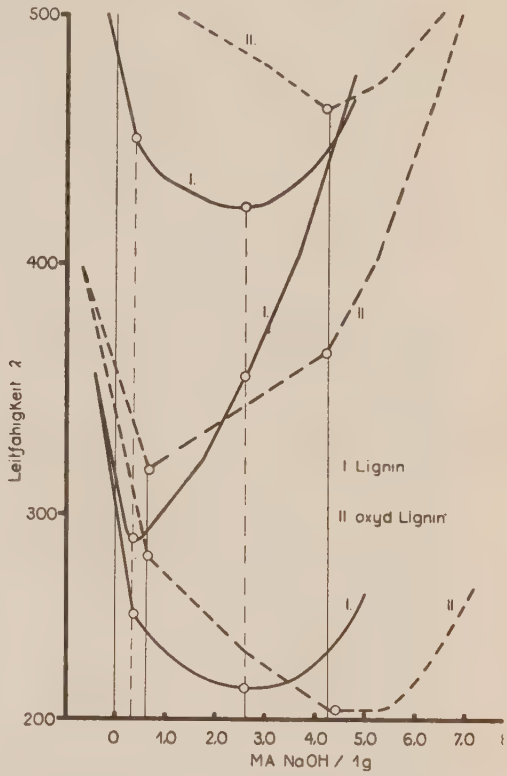



Fig. 17. Konduktometrische Titration von Lignin u. oxydiertem Lignin.

Zwischen dem Neutralisationsbetrag bei $p_H$ 8 und der Menge aufgenommenen Sauerstoffs konnte keine eindeutige Relation gefunden werden.

Bei der Oxydation des Lignins durch $O_2$ in alkalischer Lösung konnte bei den vorliegenden Versuchen noch nicht entschieden werden, ob der Sauerstoff quantitativ in den Ligninkomplex eintritt oder ob als Reaktionsprodukt $CO_2$ oder organische Säuren abgespalten werden (eventuell p-Oxy-Benzoesäure, wie dies B. Rassow (132) und P. Neumann fanden]. Ausgedehnte in Angriff genommene Untersuchungen haben dies abzuklären. Zur vorläufigen Entscheidung dieser Frage wurden in einem Großversuch 10 g Lignin in 50 Mäq NaOH-Lösung dispergiert und mit Wasser auf das Volumen 500 ccm gebracht. Nach analoger $O_2$-Einwirkung wurde der Versuch nach 37 Tagen abgebrochen. Das „oxydierte" Lignin wurde hierauf mit HCl gefällt, zunächst gegen reines Wasser dialysiert und schließlich bis zur Chlor- und Na-Freiheit elektrodialysiert. Das dialysierte Produkt wurde hierauf, wie dies in oben beschriebenen Versuchen mit gewöhnlichem „nichtoxydiertem" Lignin geschah, mit NaOH im Überschuß dispergiert und konduktometrisch mit HCl zurücktitriert. Die Titrationskurven sind vom gleichen Typus wie bei den „unoxydierten" Ligninen. Die Kennpunkte liegen aber beim „oxydierten" Lignin in Richtung höheren NaOH-Verbrauches verschoben. Das „oxydierte" Lignin vermag mehr NaOH zu neutralisieren als das ursprüngliche, vor Oxydation weitmöglichst geschützte Lignin.

Der erhöhte Laugeverbrauch, der bereits aus Tabelle XXV hervorgeht, ist demnach nicht auf

abgespaltene organische Säuren und eventuell abgespaltene Kohlensäure zurückzuführen, sondern ist durch oxydative Veränderungen am Ligninkomplex selbst bedingt. Die bedeutend leichtere Dispergierbarkeit in Laugen, wie dies in Fig. 6 und Tabelle XVI ersichtlich ist, weist auch auf oxydative Veränderungen im Ligninkomplex hin, was durch die Elementaranalyse des durch Elektrodialyse gereinigten und im Hochvakuum über $P_2O_5$ getrockneten oxydierten Lignins ebenfalls bestätigt wird.

Tabelle XXVI. Konduktometrische Rücktitration von alkalischen Ligninsolen und von alkalischen Solen des „oxydierten" Lignins. Kennpunkte der konduktometrischen Titrationskurve.

| | 1. Kennpunkt | 2. Kennpunkt |
|---|---|---|
| | Mäq NaOH/g Lignin | |
| I Ursprüngl. Lignin | 0,37 Mäq | 2,64 Mäq |
| II „Oxydiertes" Lignin | 0,6 Mäq | 4,25 Mäq |

Beide Kennpunkte des oxydierten Lignins weisen den 1,61- bis 1,62fachen Laugeverbrauch gegenüber dem ursprünglichen Lignin auf.

Tabelle XXVII. Gegenüberstellung der Elementaranalysen*) des ursprünglichen, des „oxydierten" und des Freudenberg-Lignins.

| | C | H | O |
|---|---|---|---|
| | % | % | % |
| I Ursprüngliches Lignin | 62,60 | 5,45 | 31,95 |
| II „Oxydiertes" Lignin | 60,27 | 5,31 | 34,42 |
| III Freudenberg-Lignin (128) | 65,2 | 6,1 | 28,7 |

Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes des Lignins durch die Oxydation mittels $O_2$ in alkalischer Lösung ist nach dem obigen Ausweis durch die Elementaranalyse nicht sehr groß, obwohl das derart oxydierte Produkt sich deutlich in höherem Basenbindungsvermögen und leichterer Dispergierbarkeit in NaOH auszeichnet. K. Freudenberg und F. Sohns (129) berichten von einem in Wasser suspendierten und zur „Hälfte mit Ozon verbrannten" Lignin, daß der übriggebliebene Teil dieselbe Zusammensetzung aufweist wie vorher das Ganze.

Nähere Aufschlüsse über die Ursache der erhöhten Azidität des „oxydierten" Lignins müssen durch künftige Versuche erhalten werden.

*) Die Elementaranalysen wurden in verdankenswerter Weise im mikroanalytischen Laboratorium (P. D. Dr. M. Furter) der E. T. H. ausgeführt.

6. Die Elektrolytkoagulation der Ligninsole.

a) Darstellung der Ligninsole. 1,00 g lufttrockenes, zuvor elektrodialysiertes Lignin wurde in 50 ccm reinem Dioxan warm gelöst; die auf Zimmertemperatur gekühlte Ligninlösung wurde hierauf durch einen fein ausgezogenen Tropftrichter tropfenweise (1 Tropfen pro Sekunde) in 1200 ccm zweimal destilliertes Wasser von 21° C zugegeben. Das Wasser wurde während des Zutropfens energisch durchmischt. Das Dioxan wurde hernach auf dem Wasserbad bei ca. 60° C im Vakuum während 8 Stunden weitgehend abdestilliert. Das Ligninsol hatte nach der Destillation noch ein Volumen von 850 ccm. Mit doppeltdestilliertem Wasser wird das Sol auf 1000 ccm gebracht. Es resultiert ein polydisperses Ligninsol von Hellockerfarbe, das nach längerem Stehenlassen einen kleinen Ligninanteil als grobdisperse Fraktion sedimentieren ließ. Der sedimentierte Anteil war klein und wurde vor den Messungen durch gutes Schütteln den feinerdispersen Phasen zugemischt.

b) Ultramikroskopische Kennzeichnung des Ligninsols. Die Teilchenzahl des Ligninsols wurde im Spaltultramikroskop nach Siedentopf und Zsigmondy bestimmt. Die Ligninteilchen lassen sich ultramikroskpisch gut als helleuchtende Teilchen erkennen. Eine Abweichung von der Kugelform läßt sich nicht beobachten, wie dies ja auch aus der Messung der Strömungsdoppelbrechung oder der Viskosität der Sole nicht anders zu erwarten war. Der mittlere Fehler des ultramikroskopisch bestimmten Mittelwertes von $n$ Teilchen in einem Netzquadrat der Zählkammer berechnet sich nach der Gleichung

$$F = \pm \sqrt{\frac{m}{n}},$$

wobei $m$ die mittlere Teilchenzahl je Netzquadrat und $n$ die Gesamtzahl der Einzelzählungen bedeuten. Die Kontrolle, ob die in einem Netzquadrat ermittelten Teilchenzahlen (Nuller, Einer, Zweier usw.) der theoretischen statistischen Verteilung entspricht, wird mit der Formel von M. v. Smoluchowski vorgenommen:

$$W_N = e^{-m} \cdot \frac{m^N}{N!},$$

wobei $W_N$ = Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Zahl $N$ in einem Netzquadrat, wobei die ganze Zahl $N = 0$ oder 1 oder 2 usw. ist; $e = 2{,}7183$; $m$ und $n$ = oben erklärt.

Tabelle XXVIII. Ultramikroskopische Teilchenzahlbestimmung im Ligninsol.

| | Verdünnung des ursprünglichen Sols 1:1000 | | 1:500 | |
|---|---|---|---|---|
| | beob. | ber. | beob. | ber. |
| Muller | 308 | 308 | 373 | 367 |
| Diner | 74 | 73 | 190 | 181 |
| Schweier | 6 | 9 | 35 | 44 |
| Dreier | 1 | 1 | 3 | 7 |
| Zählungen | 389 | | 601 | |
| Mittlere Zahl $m$ je Netzquadrat | 0,238 ± 0,025 | | 0,493 ± 0,029 | |
| Mittlere Teilchenzahl im Liter des ursprünglichen Sols | $1{,}56 \cdot 10^{14}$ | | $1{,}62 \cdot 10^{14}$ | |

c) Bestimmung des elektrokinetischen Potentials der Lignin-Ultramikronen. Die Potentialmessung wurde in der von P. Tuorila (130) im Züricher Institut entwickelten offenen Zählkammer unter dem Spaltultramikroskop durchgeführt. Aus der Wanderungsgeschwindigkeit $u$ der Ligninteilchen im elektrischen Gleichstromfeld von $H$ Volt Spannungsabfall je Zentimeter Elektrodendistanz und in der Smoluchowski-Tiefe der Küvette berechnet sich das elektrokinetische Teilchenpotential nach der Formel:

$$P_{\text{Volt}} = u \cdot \frac{6 \cdot \pi \cdot \eta}{H \cdot D} 9 \cdot 10^4,$$

wobei $P$ = elektrokinetisches Teilchenpotential in Volt; $H$ = Spannungsabfall in Volt $\cdot$ cm$^{-1}$; $D$ = Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels (81); $u$ = Wanderungsgeschwindigkeit in cm $\cdot$ sec$^{-1}$; $\eta$ = Viskosität des Dispersionsmittels (HOH = 0,01); $\pi$ = 3,14.

Die Tuorila-Küvette besaß folgende Dimensionen:

Tiefe der Küvette = 3,6 mm
Smoluchowski-Tiefe = 0,768 mm
Elektrodendistanz = 38,5 mm

Der Spannungsabfall betrug 3,19 Volt/cm. Die Wanderungsgeschwindigkeit berechnet sich aus zahlreichen Einzelmessungen zu $u = 8{,}32 \cdot 10^{-4}$ m $\cdot$ sec$^{-1}$.

Aus diesen experimentellen Gegebenheiten berechnet sich das elektrokinetische Teilchenpotential des Lignin-Ultramikrons zu —54,6 Millivolt, da die Teilchen zur Anode wandern.

Das Ligninsol hat demnach folgende Kennzahlen:

Mittlere Teilchenzahl des Ligninsols/Liter = $1{,}59 \cdot 10^{14}$; mittlerer Teilchenradius $\bar{r} = 1{,}02 \cdot 10^{-5}$ cm; mittleres elektrokinetisches Teilchenpotential $P$ = —54,6 Millivolt; $p_H$ des Ligninsols = 4,20; Ligningehalt im Liter Sol = 1,00 g.

d) Die Elektrolytkoagulation der Ligninsole. Die Koagulationswerte wurden aus den makroskopisch sichtbar eintretenden Flokkungen ermittelt. Die Messung gestaltete sich wie folgt: Zwei Reihen Reagensgläser gleichen Durchmessers werden in Holzgestellen hintereinander aufgestellt. In die vordere Reihe der beschrifteten Gläschen wurden je 10 ccm Ligninsol hineinpipettiert, in der zweiten Reihe wurden die Elektrolytlösungen bereitgestellt, die mit doppeltdestilliertem Wasser auf 10 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt wurden. Die entsprechenden Gläser (I mit Ligninsol, II mit Elektrolyt bekannter Konzentration) wurden hierauf gemischt und viermal gegenseitig umgefüllt. Die bis zum makroskopisch sichtbaren Flockungseintritt benötigte Zeit wird festgestellt. Alle Versuchsgläser stehen vor einer gleichmäßig beleuchteten hellen Fläche, so daß die feine Flockung gut ermittelt werden konnte. Die Zeit-Koagulatorkonzentrationskurven (Fig. 18 und 19) vermitteln die Ergebnisse dieser Messungen. Als vergleichbares Maß der Koagulationswirkung wird die Molarität des koagulierenden Salzes ermittelt, die das Ligninsol in genau 120 Minuten makroskopisch sichtbar flockt. In Tabelle XXIX wurden diese Koagulationswerte für den Zeitpunkt 120 Minuten für die verschiedenenen untersuchten Salze zusammengestellt. Die Koagulationswerte wurden in Milliäquivalenten Elektrolyt je 20 ccm koagulierendes System (Mäq), in Molaritäten $m_\pm$ des koagulierenden Salzes und durch den Aktivitätskoeffizienten des Koagulatorkations $f_+$ ausgedrückt. Der Aktivitätskoeffizient wurde durch Wo. Ostwald (131) in den letzten Jahren zur Kennzeichnung der Elektrolytkoagulation hydrophober Systeme eingeführt. Es berechnet sich nach der Näherungsgleichung:

$$-\log f_+ = 0{,}505 \cdot z_+^2 \cdot \sqrt{\frac{u}{n_+}},$$

wobei bedeuten $z_+$ die Wertigkeit des Kations; $z_-$ die Wertigkeit des Anions; $n_+$ die Zahl der Kationen im Molekel Koagulator; $u$ die Ionenstärke = $^1/_2 (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2)$.

Dabei wird für den Salztypus:

1—1 (z. B. NaCl) $u = 1 \cdot m_\pm$,
2—$1_2$ (z. B. $CaCl_2$) $u = 3 \cdot m_\pm$,
3—$1_3$ (z. B. $AlCl_3$) $u = 6 \cdot m_\pm$.

Sämtliche Koagulatorsalze wurden in Form der Chloride verwendet.

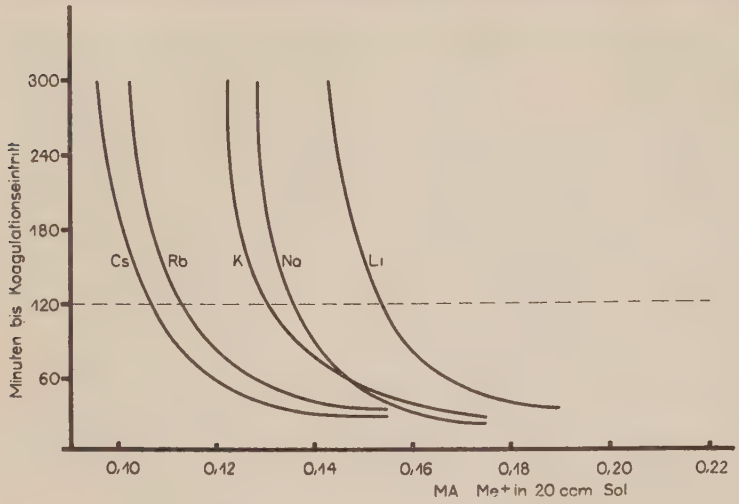



Fig. 18. Koagulation von Lignin-Solen mit Alkalichloriden.

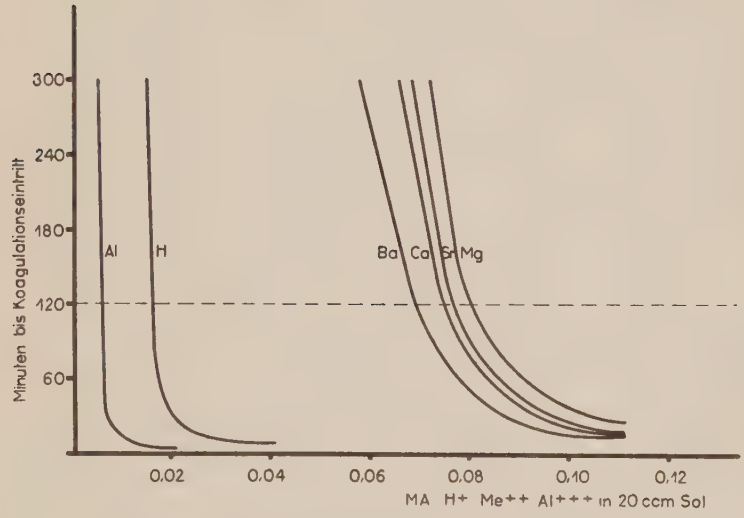



Fig. 19. Koagulation von Lignin-Solen mit Chloriden der Erdalkalimetalle, von $H^+$ und $Al^{+++}$.

Tabelle XXIX. Koagulationswerte für das Ligninsol (Koagulation nach 120 Minuten).

| Kation | Mäq*) | $m_\pm$**) | $f_+$ |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ . . . . . | 0,154 | 0,0077 | 0,903 |
| $Na^+$ . . . . . | 0,136 | 0,0068 | 0,909 |
| $K^+$ . . . . . | 0,130 | 0,0065 | 0,910 |
| $Rb^+$ . . . . . | 0,113 | 0,0057 | 0,916 |
| $Cs^+$. . . . . | 0,107 | 0,0054 | 0,918 |
| $(H^+$ . . . . . | 0,016 | 0,0008 | 0,995) |
| $Mg^{++}$ . . . . | 0,081 | 0,0020 | 0,697 |
| $Ca^{++}$ . . . . . | 0,075 | 0,0019 | 0,706 |
| $Sr^{++}$ . . . . . | 0,077 | 0,0019 | 0,702 |
| $Ba^{++}$ . . . . . | 0,069 | 0,0017 | 0,715 |
| $Al^{+++}$. . . . . | 0,006 | 0,0001 | 0,774 |

*) Mäq Salz, 20 ccm Ligninsol flockend.
**) entsprechende Molarität des Salzes.

1. Die relativ kleinen Koagulatorkonzentrationen, die das Ligninsol zu flocken vermögen, deuten auf geringe Hydratation des Ligninteilchens. Das Ligninsol kann daher zu den elektrokratischen, ± hydrophoben und dadurch zu den koagulationsempfindlichen Systemen gezählt werden, ähnlich den bodenkundlich wichtigen Tonsolen. Die geringe Hydrophilie des Ligninteilchens geht ebenfalls aus der kleinen Wasserdampfadsorption hervor (vgl. Tabelle X, Fig. 5); sie gibt sich ebenfalls zu erkennen aus der relativ geringen Dispergierungsbereitschaft und der Kompaktstruktur des Lignin-Ultramikrons, die bei den Neutralisationsversuchen deutlich wird.

2. Die Hofmeister'schen Ionenreihen sind bei den Alkalionen recht ausgeprägt, das Li-Ion koaguliert bei höheren Koagulatorkonzentrationen als das weniger hydratisierte Cs. Bei den Erdalkaliionen ist die Abhängigkeit von der Hydratation weniger ausgeprägt.

3. Das Wasserstoffion wirkt als starker Koagulator auf die negativen Lignin-Ultramikronen. Es vermag die wenig dissoziierten, in der Ligningrenzfläche verankerten Wasserstoffionen wirksam in der Dissoziation zurückzudrängen und vermindert daher das Potential der Ligninteilchen schon bei kleinen H-Ionenkonzentrationen unter das kritische Potential.

4. Die Hardy-Schulze'sche Wertigkeitsregel erscheint deutlich ausgeprägt. Die zweiwertigen Ionen koagulieren bedeutend stärker als die einwertigen, die dreiwertigen Al-Ionen flocken das Sol bei noch geringeren Koagulatorkonzentrationen.

Die Koagulationsstärke der vergleichbaren Ionen einer Periode verhält sich wie:

$$Na : Mg : Al = 1 : 3{,}4 : 68.$$

5. Nach Wo. Ostwald (131) flocken schwach solvatisierte Sole bei annähernd gleichem Aktivitätskoeffizienten der Koagulatorionen. Bei der Betrachtung der entsprechenden 120-Minuten-

werte läßt sich diese Ostwald'sche Regel, die an zahlreichen Solen bestätigt werden konnte, am Ligninsol nicht feststellen. Wohl sind zufolge ähnlicher Koagulationsmolaritäten gleichwertiger Kationen die Aktivitätskoeffizienten $f_+$ z. B. der Alkalikationen unter sich von befriedigender Konstanz, sie unterscheiden sich aber deutlich und außerhalb experimenteller Fehler von denen der zwei- und dreiwertigen Ionen.

Es ist möglich, daß unsere von der üblichen Praxis verschiedene Untersuchungsmethode des Koagulationsvorganges diese Abweichung von der Ostwald'schen Regel bedingt. Bei den vorliegenden Ligninsolen werden die Koagulatormolaritäten im 120-Minutenwert ermittelt, während gewöhnlich die für die erste deutliche Flokkung benötigte Koagulatorkonzentration zeitunabhängig festgestellt wird. Diese sog. Koagulationsschwellenwerte sind beim Ligninsol makroskopisch nur schwer feststellbar.

## D. Zusammenfassung.

1. Das Lignin findet sich in verholzten Zellwänden der Pflanzen als wesentlicher Bestandteil der sog. inkrustierenden Substanz (Lignin, Hemizellulosen, Pektin usw.) zwischen den Zellulosekristalliten in relativ reaktionsbereiter Form; die Verknüpfung des Lignins mit den übrigen Zellwandstoffen ist bis heute noch nicht abgeklärt [vgl. auch K. H. Meyer: Die hochpolymeren Verbindungen (Leipzig 1940), Seite 217].

2. Das Lignin kann nach verschiedenen Methoden von den übrigen Zellwandkomponenten abgetrennt und isoliert werden:

a) durch Lösen des Kohlehydratanteiles, wobei das Lignin als unlöslicher Rückstand hinterbleibt,

b) durch direktes Lösen oder Dispergieren des Lignins aus dem hinterbleibenden Kohlehydratgerüst,

c) durch Herstellen von Derivaten des Lignins und der Kohlehydrate und deren Trennung durch selektive Lösungsmittel.

3. Die direkte Lösung des Lignins aus der Zellwand erscheint neben der Kuproxan-Methode Freudenberg's als relativ milde Darstellungsweise dieses Körpers; für die vorliegenden Untersuchungen wurde es mittels HCl-saurem Dioxan aus reinem, gesundem und zuvor mit Benzol—Alkohol erschöpfend extrahiertem Fichtensägemehl isoliert.

4. Zahlreiche Arbeiten im Text erwähnter Autoren weisen auf die vorwiegend aromatische Natur des Lignins hin, dessen Bausteine nach K. Freudenberg Abkömmlinge des Phenyl- oder spezieller des Guajacylpropans sind.

5. Die gegen die Auffassung vorgebrachten Einwände von R. S. Hilpert scheinen uns nicht schlüssig genug, um die sub 4 erwähnte Auffassung preiszugeben. Hilpert's Kohlehydrathumine scheinen auf Grund ähnlicher Dispersitätsverhältnisse eine gewisse Ähnlichkeit im Reaktionsverhalten mit dem Lignin zu zeigen.

6. Das Lignin stellt nach heutiger Auffassung ein kompliziertes Gemisch chemisch ähnlicher Verbindungen dar, die unter sich in mannigfacher Weise reagieren können (Kondensationen, Polymerisationen usw.). Der röntgenologische Nachweis amorpher Baustruktur des Lignins steht damit in Einklang. Ebenso erscheinen die variablen „Molekulargewichte" dadurch verständlich; je nach der Isolierungsart und der nachfolgenden Behandlung resultieren nach Dispersität und chemischer Zusammensetzung verschiedene Lignine mit variablem Reaktionsverhalten.

7. Die Ligninausbeute — bei der Behandlung des Fichtenholzes mit Dioxan — ist vom HCl-Gehalt des Lösungsmittels abhängig. Das Maximum der Ausbeute wird bei einem HCl-Gehalt von 1,40 Proz. im Dioxan erreicht (Fig. 1 und Tabelle VI).

8. Der Gehalt an Wasserstoff des Lignins nimmt mit steigender HCl-Konzentration des Dioxans leicht ab; der C-Gehalt steigt im Gegensatz hierzu leicht an, während der Methoxylgehalt stark sinkt. Die prozentischen Anteile an C; H; $OCH_3$ werden bei 2 Proz. überschreitenden HCl-Gehalten des Dioxans konstant (Fig. 2, 3 und Tabelle VIII).

9. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das Lignin durch Dioxan mit 0,175 Proz. katalysierendem HCl-Gas extrahiert. Die Mikroanalyse dieser elektrodialysierten und hochvakuumgetrockneten Präparate ergab:

64,26 Proz. C,
5,65 Proz. H
und 15,03 Proz. $OCH_3$.

Der Wassergehalt der lufttrockenen Präparate beträgt 3,36 Proz. Die Asche besteht zur Hauptsache aus $SiO_2$ und macht 0,07 Proz. aus. Das Dioxanlignin ist stickstofffrei. Das spezifische Gewicht ermittelt sich zu 1,361 (20° C).

10. Das hergestellte Dioxanlignin dispergiert in NaOH, Eisessig, Pyridin, Phenol, Ameisensäure, Benzaldehyd, Benzylalkohol und Azetylbromid. Die letztere Beobachtung ist mit Hinsicht auf die Humusbestimmung interessant.

11. Durch Azetylierung des Lignins im Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisch wird die Gesamtmenge der azetylierbaren Hydroxyle zu $\Sigma H$—5,20 = 6,68 · $10^{-3}$ Äquivalente OH je 1 g Lignin bestimmt (vgl. Tabelle III).

12. Im Vergleich zum Kasein, Li-Permutit und H-Kaolinit zeigt das H-Lignin auf Grund der ermittelten Wasserdampf-Adsorptionsisothermen eine relativ geringe Hydrophilie (Fig. 5 und Tabelle X).

13. Das Dioxanlignin erweist sich in NaOH als ziemlich dispergierungsbereit. Die Dispergierungseffekte beim heterodispersen Mischkörper des Lignins sind abhängig von der Konzentration des Peptisators, von der relativen Menge des zu peptisierenden Bodenkörpers, von der Zeit der Laugeeinwirkung, von der mechanischen Behandlung des Systems und von der Temperatur. Die Dispergierung des Lignins in NaOH zum dunkelbraunen und klaren Sol kann als Dissolution unter Bildung eines amikroskopisch feinen Na-Lignins betrachtet werden. Bei höheren NaOH-Konzentrationen machen sich Veränderungen im Ligninkomplex bemerkbar, die bei der Titration in alkalischer Lösung das Erreichen eines Titrationsgleichgewichtes erschweren; vgl. Alkalimetrische Titrationen (Fig. 6 und Tabellen XII—XVI).

14. Die Chemosorption von Ammoniakgas an Ligningrenzflächen wird im Bancroftschen Phasenregelapparat untersucht. Die chemosorptive Bindung des $NH_3$ zeigt in der Sorptionsisotherme drei Kennpunkte bei (0,72 Mäq); 1,44 Mäq und 2,76 Mäq $NH_3$ je Gramm Lignin. Diese gebundenen Ammoniakmengen verhalten sich dabei wie (1) : 2 : 4 (Fig. 7 und Tab. XVII).

15. Zur quantitativen Bestimmung des austauschbaren Wasserstoffes wurde das elektrodialysierte Lignin elektrometrisch (mit Sb-Elektroden) und konduktometrisch titriert. Diese Bestimmungen bieten experimentelle Schwierigkeiten, die im langsamen Durchreagieren des ziemlich kompakten Ligninultramikrons bestehen. Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse läßt vielfach zu wünschen übrig, da unvermeidbare Abweichungen in der Behandlung der Ligninprodukte bei der Herstellung, bei der Elektrodialyse, bei der Vermischung mit dem Neutralisationsmittel usw. zu verschiedenem Reaktionsverhalten des Ligninpräparates führen.

a) Bei der direkten kontinuierlichen Elektrotitration des Lignins mit NaOH ist der Laugeverbrauch im Wendepunkt der ET-Kurve zufolge der geringen inneren und äußeren Oberfläche der ± kompakten und im wässerigen Dispersionsmittel langsam verquellenden Ligninteilchen nur sehr gering; er beträgt 0,37 Mäq NaOH je Gramm Lignin (Fig. 8).

b) Die diskontinuierlich mit NaOH titrierten Lignine zeigen in den Titrationskurven Wendepunkte, deren Lage nach verschiedenen Wartezeiten bis zur $p_H$-Bestimmung nicht konstant bleibt. Chemische Umlagerungen, Sprengung von Brücken im Ligninkomplex, Änderungen in der Dispersität — also Öffnung neuer Oberflächen — können diese Wendepunktverschiebungen bedingen. Mit steigender Wartezeit steigt das Pufferungsvermögen der grobdispersen Ligninsuspensionen stark an. Die analogen Wendepunkte verschieben sich in Richtung höheren Laugeverbrauches und gegen tiefere $p_H$-Werte (vgl. Tabelle XIX). Die Deutung dieser Wendepunkte stößt heute noch auf Schwierigkeiten.

c) Zur Bildung größerer reagierender Oberflächen wird das H-Lignin in überschüssiger NaOH dispergiert und die Rücktitration des hochdispersen Na-alkalischen Ligninsols wird mit HCl vorgenommen. Zufolge der beim Ansäuern eintretenden Sol—Gelumwandlung macht sich bei der diskontinuierlichen Rücktitration mit HCl eine schleppende Einstellung des Neutralisationsgleichgewichtes bemerkbar. Auf Grund viskosimetrischer, kapillaranalytischer und direkter Dispersitätsuntersuchungen wird die Inkonstanz der Neutralisationsreaktionen auf variable Dispersitätsgrade der Ligninteilchen, auf Okklusionen von Lösungsgenossen und auf langsame Hydrolyse eingeschlossener Na-Ligninkomplexe zurückgeführt (vgl. Tabelle XX und Fig. 10).

d) Bei der kontinuierlichen konduktometrischen Titration der Na-Ligninsole ergeben sich Titrationskurven mit mehreren ± deutlichen oder flacheren Kennpunkten. Diese treten bei der Rücktitration des Na-Lignins mit HCl deutlicher in Erscheinung als bei der alkalimetrischen Titration des Systems mit NaOH (Fig. 12). Die aus mehreren Parallelversuchen berechneten Kennpunkte, die durch den mittleren Fehler des Mittelwertes in der Genauigkeit gekennzeichnet werden, liegen bei folgendem Laugeverbrauch je Gramm Lignin:

**0,37 Mäq** (2,02 Mäq) (2,23 Mäq)
**2,64 Mäq** (3,23 Mäq).

Der Laugeverbrauch von 2,64 Mäq je Gramm Lignin steht in der Größenordnung in Einklang mit der Chemosorption von $NH_3$ (2,76 Mäq $NH_3$) und mit dem Laugeverbrauch bei der diskontinuierlichen potentiometrischen Rücktitration

alkalischer Ligninsole nach einstündiger Wartezeit (2,50 Mäq NaOH/g Lignin) (vgl. Tab. XXI).

e) Das Ligninteilchen erweist sich auf Grund der azidimetrischen Titrationen als polybasische Säure, in der die verschiedenen Säureradikale je nach ihrer chemischen Natur, ihrer Stellung in den Ligninbausteinen und ihrer topographischen Lagerung im Ultramikron sehr unterschiedliche Säurestärke besitzen, wobei zahlreiche Säureradikale nur kleine Unterschiede in den Dissoziationswerten aufweisen. Die Neutralisation solcher in der Säurestärke nicht wesentlich verschiedener Radikale äußert sich daher in den Titrationskurven nur durch undeutlich in Erscheinung tretende Kennpunkte (schwache Knikkungen, unausgeprägte Wendepunkte, flache Minima usw.), die theoretisch schwer deutbar bleiben. Aus den Titrationen lassen sich unter günstigsten Dispersitätsbedingungen Umtauschkapazitäten von 2,5—2,8 Mäq Ion je Gramm Lignin bestimmen. Diese Werte werden aber erst bei hohen $p_H$-Werten erreicht, die außerhalb des in der Bodenkunde beobachteten Aziditätsbereiches liegen. An der Basenbindung sind offensichtlich phenolische Hydroxyle beteiligt.

16. Das Ligninsol nimmt beträchtliche Mengen $O_2$ aus der Sauerstoffatmosphäre auf. Besonders in alkalischen Lösungen erfolgt die $O_2$-Aufnahme an den Ligningrenzflächen rasch und kann beim Arbeiten mit Lignin unliebsame Störungen der Versuchsergebnisse verursachen. Diese $O_2$-Aufnahme ist bodenkundlich interessant, da sie das Lignin reaktionsbereiter macht und offenbar bei der Humifizierung stattfindet. Sie macht das Lignin dispergierungsbereiter und erhöht deutlich die Umtauschkapazität. Die Hydrophilie der oxydierten Produkte scheint erhöht zu werden.

a) Die Sauerstoffaufnahme durch Dioxanlignin erhöht sich mit steigender NaOH-Konzentration des Dispersionsmittels, also mit steigender Dispersität der Produkte. Sie erreicht bei der höchsten angewandten NaOH-Gabe von 7 Mäq in 50 ccm 7,63 Mäq $O_2$ je Gramm Lignin (Fig. 13).

b) Äquivalente Konzentrationen NaOH, KOH und $Ba(OH)_2$ führen nach 37 Tagen zu gleichen $O_2$-Aufnahmen. Trotz äußerlich gröberer Dispersität des in $Ba(OH)_2$ suspendierten Lignins ist die aufgenommene Sauerstoffmenge von gleicher Größe wie bei NaOH und KOH gleicher Äquivalentkonzentration.

c) Bei gleichen Angebotskonzentrationen von 5 Mäq steigt die $O_2$-Aufnahme mit zunehmender Basenstärke und steigender Lösungskonzentration der Erdalkalihydroxyde im Dispersionsmittel (Fig. 14). Die $O_2$-Absorptionen verhalten sich dabei wie:

$$Ba(OH)_2 : Ca(OH)_2 : Mg(OH)_2 = 6{,}29 : 5{,}02 : 4{,}57 \text{ Mäq.}$$

d) Feindisperse $CaCO_3$ (5 Mäq in 50 ccm) vermag durch die alkalische Hydrolyse die $O_2$-Aufnahme deutlich zu erhöhen. Der Effekt ist bodenkundlich interessant, weil $CaCO_3$ ein häufig anzutreffender Bestandteil des Bodens ist.

e) In reinem Wasser bindet das Lignin ebenfalls beträchtliche Sauerstoffmengen, 3,14 Mäq $O_2$ je Gramm (Fig. 15).

f) In den angewandten Konzentrationen setzen sowohl $Mn(OH)_3$ als auch $Fe(OH)_3$ — in Gegenwart von 5 Mäq NaOH in 50 ccm — die Sauerstoffaufnahme der Ligninteilchen herunter. Eine Förderung der $O_2$-Bindung ist durch diese Verbindungen nicht festzustellen; die von Ditz und May (125) vermutete katalytische Wirksamkeit des Mn konnte unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden (Fig. 16).

g) Das „oxydierte Lignin" ist dispergierungsbereiter als das gewöhnliche elektrodialysierte Dioxanlignin. Die Dispergierung setzt bereits bei tiefern $p_H$-Werten ein (vgl. Fig. 6).

h) Das Basenbindungsvermögen des „oxydierten Lignins" ist 1,61 mal höher als dasjenige des gewöhnlichen Präparates und erreicht 4,25 Mäq NaOH gegenüber 2,64 Mäq beim unoxydierten Lignin (Fig. 17).

i) Die Elementarzusammensetzung des „oxydierten Lignins" unterscheidet sich nicht sehr bedeutend von der des Ausgangsproduktes:

| | C % | H % | O % |
|---|---|---|---|
| Freudenberg-Cuproxan-Lignin . | 65,20 | 6,1 | 28,7 |
| Dioxanlignin . . . . . | 62,60 | 5,45 | 31,95 |
| „Oxydiertes Lignin" . . . . . | 60,27 | 5,31 | 34,42 |

Trotz der scheinbar geringfügigen Vermehrung des O-Gehaltes sind die Eigenschaften der „oxydierten Lignine" deutlich von denen der gewöhnlichen Produkte unterschieden.

17. Für die Elektrolytkoagulation wurde ein Ligninsol folgender Eigenschaften hergestellt:

Ligningehalt im Liter Sol: 1,00 g.
Teilchenzahl im Liter Sol: $1{,}59 \cdot 10^{14}$.
Mittlerer Teilchenradius: $1{,}02 \cdot 10^{-5}$ cm.
Mittleres elektrokinetisches Potential: —54,6 Millivolt.
$p_H$-Wert des Sols: 4,20.

a) Die Ligninteilchen sind im sauer reagierenden Sol deutlich negativ geladen.

b) Die Koagulationswerte der verschiedenen, in Form der Chloride dargebotenen Kationen wurden aus der makroskopisch sichtbaren Flok-

kung ermittelt. Die bis zum Flockungseintritt verflossene Zeit wurde für die verschiedenen Angebotsmolaritäten der Kationen bestimmt. Als vergleichbares Maß der Koagulationswerte wurden die Molaritäten der Kationen angegeben, die das Ligninsol in genau 120 Minuten nach Koagulatorzusatz makroskopisch sichtbar zu koagulieren vermögen (Fig. 18 und 19).

c) Für die Flockung der Ligninsole sind im 120 Minutenpunkt relativ kleine Koagulatorkonzentrationen notwendig, sie stimmen in der Größenordnung mit denen für die Tonkoagulation überein. Das Ligninsol darf daher zu den koagulationsempfindlichen und relativ hydrophoben elektrokratischen Systemen gezählt werden.

d) Die Hofmeister'schen Ionenreihen sind bei den Alkaliionen recht ausgeprägt, das Li-Ion koaguliert erst bei höheren Koagulatorkonzentrationen als das wenig hydratisierte Cs-Ion. Bei den Erdalkaliionen ist die Abhängigkeit von der Hydratation weniger ausgeprägt.

e) Das H-Ion erweist sich als außerordentlich starker Koagulator.

f) Die Hardy-Schulze'sche Wertigkeitsregel erscheint deutlich ausgeprägt. Die Koagulationswerte der vergleichbaren Ionen einer Periode verhalten sich wie folgt:

$$Na : Mg : Al = 1 : 3{,}4 : 68.$$

g) Die von Wo. Ostwald für hydrophobe Systeme postulierte Regel, daß die Koagulatorionen bei annähernd gleichen Aktivitätskoeffizienten $f_+$ gleiche Flockungseffekte zeigen, konnte bei den Ligninsolen wohl aus methodischen Gründen nicht bestätigt werden. Bei der makroskopischen Direktbeobachtung der Koagulation der Ligninsole können die ersten Stadien der Teilchenaggregationen nicht beobachtet werden. Die sog. „120-Minutenwerte" stellen bereits Endstadien des Koagulationsvorganges dar, die der Ostwald'schen Regel nicht mehr zu gehorchen brauchen[13]).

* * *

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Pallmann — auf dessen Anregung diese Arbeit ausgeführt wurde — möchte ich für die mir zuteil gewordene Förderung und die wertvollen Ratschläge bestens danken.

[13]) Vgl. die nach Ablieferung des Manuskriptes erschienene Publikation: Wo. Ostwald, Weiteres über die A.K.-Theorie der Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Hydrosole. Kolloid-Z. **94**, 169 (1941).

## Schrifttum.

1. Zit. nach E. Hägglund, Holzchemie (Leipzig 1939).
2. K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1417 (1936); Liebigs Ann. Chem. **518**, 64 (1935); E. Wedekind und O. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1517 (1936).
3. E. Hägglund, Biochem. Z. **147**, 74 (1924); R. Willstätter und L. Kalb, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1007 (1928); P. Klason, Cellulosechem. **4**, 81 (1923); H. Urban, Cellulosechem. **7**, 73 (1926); K. Storch, Papierfabrikant **35**, 142 (1937); Z. angew. Chem. **49**, 209 (1926); H. Hibbert und F. Brauns, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4723 (1933).
4. P. Klason und B. Segerfelt, Svensk kem. Tidskr. **23**, 49 (1911); E. Beckmann und O. Liesche, Biochem. Z. **139**, 491 (1923); H. Pringsheim und W. Fuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2095 (1923); W. J. Powell und H. Whittacker, J. chem. Soc. London **125**, 357 (1924); **127**, 132 (1925)
5. E. Legeler, Cellulosechem. **4**, 61 (1923); L. Kalb und V. Schöller, Cellulosechem. **4**, 37 (1923); K. G. Jonas, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 854 (1924).
6. A. Friedrich und J. Diwald, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **176**, 127 (1928); Cellulosechem. **9**, 123 (1928); E. Hägglund und H. Urban, Cellulosechem. **8**, 69 (1927); **9**, 49 (1928); B. Holmberg, Papierfabrikant **36**, 218 (1938); H. Hibbert und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **61**, 509, 2120 (1939); Canad. Res. J. **13** B., 28, 48 (1935).
7. H. Staudinger und E. Dreher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1729 (1936); K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 500 (1937); H. Pauly, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1177 (1934); Papierfabrikant **16**, 29 (1935); H. Hibbert und G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. **59**, 125 (1937); **61**, 1477 (1939).
8. O. Engel und E. Wedekind, Angew. Chem. **46**, 760 (1933); K. Storch, Angew. Chem. **49**, 209 (1936); N. I. Nikitin und I. M. Orlowa, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 2434 (1936).
9. B. Tollens und J. B. Lindsey, Liebigs Ann. Chem. **267**, 341 (1892); M. Hönig und J. Spitzer, Mh. Chem. **39**, 1 (1918); E. Hägglund, Cellulosechem. **14**, 56 (1933); C. G. Schwalbe, Chemie der Zellulose (Berlin 1938), 202.
10. E. Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 598 (1926); G. J. Ritter und C. D. Bird, J. Amer. chem. Soc. **59**, 802 (1937).
11. E. Hägglund und C. B. Björkman, Biochem. Z. **147**, 76 (1924); F. Komarow und G. Filimonowa, Chem. Zbl. **1935** II, 3179; **1936** II, 759; Th. Lieser und V. Schwind, Liebigs Ann. Chem. **532**, 104 (1937); H. Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1059, 1463 (1937).
12. W. Fuchs, Chemie des Lignins (Berlin 1926), 74.
13. K. Freudenberg und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1810 (1938).
14. K. Freudenberg und W. Lautsch, Naturwiss. **27**, 227 (1939); Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 167 (1940).
15. K. Freudenberg, Papierfabrikant **36**, 34 (1938).
16. Siehe 14.
17. K. Freudenberg und Mitarbeiter, siehe 7.

18. K. Freudenberg und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 217 (1939).
19. K. Freudenberg und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1805 (1939).
20. H. Hibbert und Mitarbeiter, Canad. J. Res. **15** B., 532 (1937) und früher.
21. H. Hibbert, Canad. J. Res. **16** B., 69 (1938).
22. H. Hibbert und Mitarbeiter, Canad. J. Res. **15** B., 38 (1937).
23. H. Hibbert und G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. **59**, 125 (1937).
24. H. Hibbert und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 734 (1938); Chem. Zbl. **1938** I, 4454.
25. H. Hibbert und F. Leger, J. Amer. chem. Soc. **60**, 565 (1938).
26. P. Klason, Svensk Pappers-Tidn. **39**, 1 (1936) (Chem. Zbl. **1934** I, 2417).
27. E. Wedekind, Naturwiss. **23**, 70 (1935).
28. P. B. Sarkar, Sci. and Cult. **1**, 60 (1935) (Ref. Chem. Zbl. **1936** II, 305).
29. P. B. Sarkar, J. Indian chem. Soc. **12**, 542 (1935).
30. E. Hägglund und Mitarbeiter, Svensk Pappers-Tidn. **32**, 815 (1929).
31. H. Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1059 (1937).
32. H. Friese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1986 (1937).
33. R. S. Hilpert und O. Peters, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 113 (1937).
34. R. S. Hilpert und S. Wisselinck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 680 (1936).
35. R. S. Hilpert, W. Krüger und G. Hechler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 514, 560 (1937); **72**, 1075 (1939) (vgl. P. N. Odinzow, Chem. Zbl. **1938** I, 889).
36. R. S. Hilpert und O. Peters, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 108 (1937).
37. R. S. Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1337 (1934); **71**, 1962 (1938) (vgl. K. Storch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2367, 1935).
38. R. S. Hilpert und W. Hansi, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 413 (1937); **71**, 2220 (1938).
39. O. A. Müller, Papierfabrikant **37**, 103 (1939).
40. R. S. Hilpert und H. Hellwage, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 380 (1935); M. J. Goss und M. Philips, J. ass. off. agric. Chemists **19**, 341 (1936); K. F. Bamford und W. G. Campbell, Biochemical J. **30**, 419 (1936); O. Müller und M. Bartholome, Papierfabrikant **37**, 103 (1939).
41. K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1814 (1929); Liebigs Ann. Chem. **518**, 62 (1935); H. Hibbert und G. Wright, J. Amer. chem. Soc. **59**, 125, 1210 (1937); W. Fuchs und O. Horn, Cellulosechem. **11**, 45, 111 (1930); Th. Lieser und V. Schwind, Liebigs Ann. Chem. **532**, 104 (1937).
42. E. Heuser und W. Ackermann, Cellulosechem. **5**, 13, 30 (1924); W. J. Powell und H. Whittacker, J. chem. Soc. London **127**, 132 (1925).
43. H. Hibbert und Mitarbeiter, Canad. J. Res. **15** B., 532 (1937).
44. R. O. Herzog und A. Hillmer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 365 (1927); **64**, 1288 (1931); Papierfabrikant **30**, 205 (1932).
45. E. Hägglund und F. Klingstedt, Z. physik. Chem. Abt. A **152**, 295 (1931).
46. S. Oguri und M. Takei, Chem. Zbl. **1939** II, 2926.
47. Wl. Goslawski und L. Marchlewski, Chem. Zbl. **1935** I, 2661.
48. E. Wedekind und J. R. Katz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1172 (1929).
49. P. Nilakantan, Chem. Zbl. **1937** I, 4511; J. Sedletzky und B. Kunowsky, Kolloid-Z. **73**, 90 (1935).
50. E. E. Harris, E. A. Parker, E. C. Sherrard und G. L. Clark, Chem. Zbl. **1938** II, 695.
51. K. Freudenberg, H. Zocher und W. Dürr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1814 (1929); Cellulosechem. **12**, 263 (1931).
52. D. L. Loughborough und A. J. Stamm, J. physic. Chem. **40**, 1113 (1936).
53. J. H. Payne, E. Fukunaga und R. Kojima, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1210 (1937).
54. E. Beckmann und O. Liesche, Biochem. Z. **121**, 293 (1921).
55. W. J. Powell und H. Whittacker, siehe 4.
56. H. Staudinger und E. Dreher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1729 (1936).
57. E. Fischer und H. Tropsch, vgl. W. Fuchs, Chemie des Lignins (Berlin 1926), 178.
58. E. Hägglund und H. Urban, Cellulosechem. **9**, 50 (1928).
59. Siehe 48.
60. A. Friedrich und J. Diwald, Mh. Chem. **46**, 31 (1915).
61. D. L. Loughborough und A. J. Stamm, J. physic. Chem. **40**, 1113 (1936).
62. P. B. Sarkar, Current Sci. **3**, 64 (1934) (vgl. Chem. Zbl. **1935** I, 708).
63. Siehe 55.
64. Siehe 56.
65. H. Pauly und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1173 (1934).
66. H. Hibbert und F. Brauns, J. Canad. Res. **13** B., 28 (1935).
67. K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1805 (1939).
68. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1729 (1936).
69. Siehe 48.
70. Siehe 53.
71. H. Sandhoff, Kühn-Archiv **38**, 129 (1933).
72. Siehe 54.
73. J. Waibel, Z. angew. Chem. **37**, 1008 (1924).
74. Mc George, vgl. P. Vageler, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (Berlin 1932), 198.
75. L. Kalb, F. Nevely und O. Toursel, Cellulosechem. **12**, 1 (1931).
76. E. Wedekind und G. Garre, Z. angew. Chem. **41**, 107 (1928); Kolloid-Z. **44**, 205 (1928).
77. M. Phillips, J. Amer. chem. Soc. **52**, 793 (1930).
78. H. Sandhoff, Kühn-Archiv **38**, 113ff. (1933).
79. F. Schulze, Chem. Zbl. **1857**, 321.
80. E. Erdmann, Ann. Suppl. **5**, 223 (1867).
81. F. Hoppe-Seyler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **13**, 84 (1889).
82. G. Lange, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **14**, 19 (1890).
83. C. F. Cross und E. I. Bevan, J. chem. Soc. London **55**, 199 (1889).

84. H. Wislicenus, Kolloid-Z. **6**, 17, 87 (1910).
85. E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzen-Zellmembran. Diss. Münster (Berlin 1914), 85.
86. L. Zechmeister, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 573 (1923).
87. P. Karrer, Helv. chim. Acta **4**, 700 (1921).
88. E. E. Harris, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 (1934).
89. S. A. Waksman und I. J. Hutchings, Soil Sci. **40**, 347 (1935); **42**, 119 (1936); **43**, 77 (1937); S. A. Waksman und T. C. Cordon, Soil Sci. **45**, 199 (1938); **47**, 217 (1939).
90. J. B. Bartlett, Chem. Zbl. **1940** I, 2372.
91. W. E. Pontowitsch, Microbiol. **7**, 1076 (russ.) (1938).
92. E. Berl und W. Körber, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1596 (1938).
93. S. A. Waksman und T. C. Cordon, siehe 89.
94. K. Freudenberg und Th. Ploetz, Holz als Roh- und Werkstoff **3**, 105 (1940).
95. S. A. Waksman und K. R. N. Iyer, Soil Sci. **34**, 43 (1932).
96. Siehe 95.
97. H. Sandhoff, siehe 71.
98. M. M. Metha, Biochem. J. **19**, 958 (1925).
99. F. Fischer und H. Schrader, Abh. Kohle **6** (1923); Biochem. Z. **203**, 351 (1928).
100. J. Grüss, Ber. bot. Ges. **41**, 51 (1923).
101. R. Falk, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 255 (1927); **61**, 2101 (1928); Cellulosechem. **11**, 198 (1930).
102. W. Grosskopf, Brennstoffchem. **7**, 293 (1926); **10**, 161, 213 (1929).
103. A. W. Schmuziger, Diss. E. T. H. (1935).
104. W. Scheele und L. Steinke, Kolloid-Z. **77**, 312 (1936).
105. F. Scheffer, Forschungsdienst **1**, 422 (1936).
106. U. Springer, Forschungsdienst **2**, 74 (1936); Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **48**, 142 (1937).
107. A. M. Thomsen, Amer. Fertilizer **87**, (1937).
108. S. A. Waksman, Chem. Zbl. **1936** I, 2184, 4968.
109. A. Rippel, Forschungsdienst **2**, 83 (1936).
110. N. I. Nikitin und I. M. Orlowa, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 2434 (1936).
111. Siehe 48., 49., 50.
112. F. Komarow und G. Filimonowa, siehe 11. und Chem. Zbl. **1937** I, 2609; K. Storch, Cellulosechem. **17**, 91 (1936)
113. Abderhalden (W. Fuchs) I. 11. II. S. 899.
114. P. Szigeti, Kolloid-Beih. **38**, 152 (1923).
115. R. Zsigmondy, Z. anorg. allg. Chem. **75**, 194 (1912).
116. Wi. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II, 3 (Leipzig 1906), 235.
117. J. S. Andersson, Z. physik. Chem. **88**, 191 ff. (1914).
118. P. Szigeti, Kolloid-Beih. **38**, 160 (1923).
119. U. Springer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **11**, 313 (1928).
120. O. L. Heinen, Diss. (München 1937).
121. W. D. Bancroft und C. E. Barnett, J. physic. Chem. **34**, 449, 2433 (1930).
122. H. Zadmard, Kolloid-Beih. **49**, 315 (1939).
123. J. H. Payne, E. Fukunaga und R. Kojima, siehe 53.
124. H. Schrader, E. Fischer und H. Tropsch, Abh. Kohle **6**, 1, 22, 271 (1923).
125. H. Ditz und R. May, J. prakt. Chem. **115**, 201 (1927).
126. S. Odén, Die Huminsäuren (Dresden und Leipzig 1922).
127. H. Zadmard, Kolloid-Beih. **49**, 337 (1939).
128. K. Freudenberg, Tannin, Zellulose, Lignin (Berlin 1933), 118.
129. K. Freudenberg und F. Sohns, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).
130. P. Tuorila, Kolloid-Z. **44**, 11 (1928).
131. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **81**, 48 (1937); **85**, 34 (1938) und früher.
132. B. Rassow und P. Neumann, Wbl. Papierfabrikat. **66** (1935), Sondernummer 25.

# Referate.

## I. Grenzschichtforschung

### (Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Hedvall, A.-Hongo/Tokio, **Die Eigenschaften trennender Grenzflächenschichten, ein wichtiges Problem in der chemischen Technologie.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **37**, 435, 1940.)

Verf. gibt in dieser Arbeit, ohne über spezielle eigene Messungen zu berichten, einen Überblick über die Bedeutung der Erforschung der Struktur und Eigenschaften trennender Oberflächen, da ja letzten Endes alle chemischen Wechselbeziehungen sich an solchen Schichten vollziehen. Besonders interessant und wichtig sind die Grenzflächen fester Körper, an denen Prozesse besonders verwickelter Art ablaufen können. Daß an solchen festen Oberflächen auch schon im Normalzustand besondere Kräfte wirksam werden können, läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß die einzelnen Ionen an der Oberfläche gegenüber dem Innern sich in einer völlig anderen Situation befinden, indem die elektrischen Bindungskräfte im Innern im Raum symmetrisch orientiert sind, während an der Oberfläche, mindestens bei Kristallen mit Ionengitter ein Mosaik regelmäßig aneinander gelagerter Zonen der einzelnen Ionenfelder vorliegt. Verf. führt diese Mosaikvorstellung weiter aus zur Deutung einer Reihe von Reaktionen, die an festen Oberflächen ablaufen.

Ein letzter Abschnitt geht auf die Frage der Wirkungsweise des Ultraschalls ein. Von ihm sind direkte chemische Aktivierungen nicht zu erwarten, um so mannigfaltiger sind aber die indirekten Wirkungen auf chemische Prozesse, z. B. das Austreiben okkludierter Gase in Metallen und Lösungen oder die Entfernung reaktionshemmender Oberflächenfilme von Metalloberflächen. H. Schfr.

Underwood, A. J. V.-London, **Die technische Kohlenwasserstoffsynthese aus $H_2$ und CO.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 449, 1940.)

Bericht über die deutschen Anlagen und Einrichtungen der Fischer-Tropsch-Synthese und Streiflichter auf die Verwendung von $CH_4$ für diesen Zweck in USA. CO wird aus $CH_4$, $CO_2$ und $H_2O$ bei 760° über einen Ni-Katalysator gewonnen. Pr.

## II. Film- und Fadenforschung

### (einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Koch, P.-A., **Die technologischen Eigenschaften von Glasseide und Glaswolle.** (Mitt. Lehrst. Faserstoffk. Dresden **1**, 1, 1940.)

Für die Verwendung in der Textilindustrie unterscheidet man: Glasseide, d. h. ein webfertig erzeugtes Garn, das aus einer gleichbleibenden Anzahl annähernd parallel liegender feinster, endloser Glasfäden besteht, und Glaswolle, d. h. ein kurzfaseriges Glasfasermaterial, das für textile Zwecke als Spinnband (eine Art Vorgarn) gewonnen wird. Durch Drallgebung erhält man aus ihm das Glaswollgarn. Die Durchmesser einiger technischer Fäden und Fasern schwanken zwischen 4,5 und 20 $\mu$. Auch bei der nicht endlos gesponnenen Glaswolle ist die Feinheitsgleichmäßigkeit im Verlauf eines Spinnbandes eine hohe. Glasseide ist feinfädiger wie Kupferkunstseide. Die spezifische Reißfestigkeit nimmt mit der Feinheit rasch zu. R. E. Lg.

## III. Kolloidforschung.

Raman, C. V., und K. S. Ramaiah, **Über wellenähnliche Eigenschaften rhythmischer Fällungen.** (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **9**, 455, 1939.)

Die Natur bietet in großer Zahl mitunter verblüffende Analogien dar, und zwar sowohl solche der äußeren Form (z. B. sechseckige Basaltsäulen und „sechseckiger" Bergkristall), wie auch solche des einen Naturvorgang beschreibenden mathematischen Gesetzes (z. B. Dipoltheorie von Debye und Maxwell-Wagner'sche Theorie der inhomogenen Dielektrika), ohne daß dieser äußeren Analogie auch eine innere Identität entspräche. Und letztere ist auch dann noch nicht als bewiesen anzunehmen, wenn erstere in wesentlichen (nicht aber allen!) Bestimmungsstücken nachzuweisen gelingt. Verff. aber ziehen diesen unzulässigen Identitätsschluß für das Phänomen der Liesegang'schen Ringe und die Interferenzerscheinungen bei optischer Wellenausbreitung. In ausführlicher Darstellung werden die verschiedenen Bedingungen der optischen Interferenzbildung (parallele und Bündel gegenseitiger geringer Neigung, gleiche und ungleiche Amplituden usf.) rekapituliert und dann Zug um Zug in ihrer Erscheinungsform an Hand von Mikrophotogrammen Liesegang'scher Ringe in Silberchlorid- und Silberchromat-Gelatine nachgebildet. Ist es auch reizvoll, den Verff. zu folgen, wie weit diese Analogie in die Einzelheiten geht (z. B. die Parallele der Überlagerung von Wellengruppen- und Einzelwellen-Interferenzen in der Optik zum Phänomen der primären und sekundären Liesegang'schen Ringe), so ist doch der Schluß, daß dieser Analogie eine physikalische Bedeutung zuzumessen sei, abzulehnen, zumal Verff. sich über die nähere Beschaffenheit dieser physikalischen Identität nicht äußern H. Schfr.

Velick, S., und M. Gorin-Baltimore und Cold Spring Harbor, **Die elektrische Leitfähigkeit von Suspensionen von Ellipsoiden und ihre Beziehung für die Untersuchung von Vogel-Erythrozyten.** (Gen. Physiol. **23**, 753, 1940.)

Die Leitfähigkeit kolloider Suspensionen ist nicht nur von den Einzelleitfähigkeiten der Komponenten und deren relativen Volumanteilen abhängig, sondern auch von der Form und Größe der Teilchen und ihrer Orientierung. Die von Maxwell zunächst für kugelförmige Teilchen gegebene formelmäßige Darstellung, von Fricke erweitert auf den Fall von Rotationsellipsoiden und auf die Erythrozyten von Säugetierblut, erweitern Verff. auf den Fall von Ellipsoiden mit drei freien Achsen. In ausführlicher mathematischer Darstellung, ausgehend von der Laplace'schen Gleichung, werden inneres und äußeres Feld solcher Teilchen berechnet und anschließend der Orientierungseinfluß untersucht. Solche Teilchenausrichtungen werden, wie optische Untersuchungen zeigen, vor allem durch Strömung bewirkt. In zwei Meßzellen mit zur Strömungsrichtung senkrechtem und parallelem Feld wird die theoretische Rechnung nachgeprüft an Suspensionen von Vogelblut, dessen Erythrozyten in guter Näherung als Ellipsoide mit drei stark verschiedenen Achsen aufgefaßt werden können. Es liegt die Widerstandsänderung bei Einsetzen der Strömung im richtigen Sinne, bleibt jedoch zu klein (unvollständige Orientierung?). Die Methode erscheint auch umgekehrt verwendbar zur Teilchenformanalyse, wenn die anderen Parameter des Systems bekannt sind. H. Schfr.

## IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Eisner, A., G. C. Sprunk, L. Clarke, C. H. Fisher und H. H. Storch-Pittsburgh, **Die Hydrierung typischer nordamerikanischer Splintkohlen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 73, 1940.)

Amerikanische wie europäische Splintkohlen sind zur Hydrierung weniger geeignet als Glanzkohlen. Die Ausbeute an verflüssigtem Material ist umgekehrt proportional dem C-Gehalt und demjenigen an opaken Bestandteilen. Die Tatsache, daß die Rückstände opak waren, beweist, daß die durchscheinenden Bestandteile: Sporen, Harze usw., sich verflüssigen lassen. Pr.

Hepp, L., Inst. f. Lebensmittelhygiene der Universität Berlin, **Konservierung von Blutplasma.** (Dissertation Berlin 1940.)

Das auf Schlachthöfen anfallende Blut kann nur zum geringsten Teil zu Blutwurst verarbeitet werden. Das nach Zusatz von Natriumzitrat bzw. anderen gerinnungshemmenden Substanzen durch Zentrifugieren gewonnene Plasma darf neuerdings bis zu 10 Proz. der Wurst zugesetzt werden. Der schubweise Anfall von Blutplasma (in Berlin monatlich 100000 Liter) muß konserviert werden. Chemische Mittel versagten. Als günstig erwies sich Konservierung durch Aufheben im Kühlraum (3—5°) unter mindestens 2 Atm. $CO_2$ und Haltbarmachung des Plasmas durch Gefrieren (— 14°). Wichtig ist dabei, daß durch das Gefrieren das Fibrin ausfällt. Erhöhter Zusatz von Fibrisol setzt die Ausflockung auf ein Minimum herab. Bewährt hat sich auch sehr eine Konservierung durch Trocknung nach dem Spray-Verfahren. Die bakteriologische Prüfung ergab in diesem Fall Keimfreiheit. H. K.

v. Brandt, A., Reichsanst. f. Fischerei, Inst. f. Netzforschung, Lötzen/Ostpr., **Bestimmung der Zelluloseabbaufähigkeit natürlicher Gewässer.** (Zbl. Bakteriol., Abt. II **103**, 65, 1941.)

Fischnetze aus Flachs, Hanf oder Baumwolle sind im Wasser Fäulniserscheinungen unterworfen, wie die anderen Pflanzenteile. Die Fischerei ist daran interessiert, die verschiedene Zelluloseabbaufähigkeit der Gewässer kennenzulernen. Im wesentlichen handelt es sich dabei um die Tätigkeit Zellulose abbauender Bakterien, die die Fasern zerstören. Mikroskopische Untersuchungen ergaben Beziehungen zwischen der Festigkeitsabnahme der Garne und der Faserzerstörung durch Bakterien. Die praktische Prüfung wird so vorgenommen, daß Baumwollgarne bestimmter Reißfestigkeit in den natürlichen Gewässern an verschiedenen Stellen exponiert und dann zur bestimmten Zeit in der Zerreißmaschine nach Schopper auf ihre Reißfestigkeit geprüft werden. Daneben ist es selbstverständlich möglich, im Laboratorium experimentell die Bedingungen des Zelluloseabbaues zu variieren und nach der gleichen Methode zu untersuchen. Auch für die Prüfung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Zellulose in Böden dürfte das Verfahren wertvoll sein.
H. K.

Blunck, F. H., und D. R. Carmody-Whiting, Ind., **Die katalytische Alkylierung von iso-Butan mit gasförmigen Olefinen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 328, 1940.)

Die Alkylierung in der Gasphase geht bei 70 Atm. und 190° vor sich mit $AlCl_3$-Doppelsalzen (wobei NaCl und LiCl besonders geeignet sind) als Katalysatoren. Bimsstein wird mit der Doppelsalzlösung imprägniert. Der Katalysator besitzt nur eine kurze Lebensdauer. Neben den Alkylations- und Polymerisationsreaktionen gehen weitgehende innere Umsetzungen vor sich und führen zu Stoffen, deren Entstehungsprozeß noch nicht durchschaut ist. Pr.

Thomas, R. J., W. F. Anzilotti und G. F. Hennion-Notre Dame, Ind., **Sulfonierungs- und Nitrierungsreaktionen, durch Borfluorid befördert.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 408, 1940.)

Solche Reaktionen an aromatischen Kohlenwasserstoffen verlaufen in Gegenwart von Borfluorid mit fast quantitativer Ausbeute. Das Borfluorid wird in mehreren Fällen bei der Destillation in Form des Dihydrats zurückgewonnen. Pr.

Nielsen, A.-Hamburg-Wellingsbüttel, **Das Riechen als analytische Methode.** (Chemiker-Ztg. **64**, 389, 1940.)

Besprechung der Physiologie und Chemie des Riechvorganges. Das Riechen in der Analyse ist vernachlässigt und kann geschult werden. Die stoffliche Anwesenheit des riechbaren Stoffs auf der Nasenschleimhaut ist Voraussetzung; der Geschmack kann mitwirken. Zu große Mengen können „blenden", verschiedene Konzentrationen sehr verschieden riechen. Moschus, Skatol und Vanillin sind noch in Verdünnungen von $10^{-12}$ bis $10^{-13}$ g im Liter Luft bemerkbar, wo — jedenfalls für diese Stoffe — andere analytische Methoden versagen würden. Bei steigender Schulung des Geruchssinns, wozu methodische Vorschläge gebracht werden, wird man finden, daß wirklich das gleiche Geruchsphänomen nur von gleichen Stoffen ausgeübt werden kann. Mehrere Gerüche sind nebeneinander wahrnehmbar, aber das Trennvermögen ist bei den Menschen verschieden. Bei analytischer Anwendung ist der Vergleich sicherer als das Gedächtnis, aber letzten Endes gipfeln doch die Ausführungen in der Feststellung: „Das Riechen als analytisch angewandte Methode ist zweifellos eine Denktätigkeit. Zum richtigen Riechen gehört daher stets das Nachdenken. Nur so kann aus einem flüchtigen Eindruck . . . eine tiefere Einprägung im Gedächtnis entstehen und im Fall der Wiederholung des Eindrucks auch wiederum rückerinnert werden." Zur Schulung heißt es: „Drei Fähigkeiten sind zu schulen, das Unterscheidungsvermögen, das Trennungsvermögen und das Geruchsgedächtnis", daneben das Ortungsvermögen, also die Beurteilung der Richtung, woher der Geruch stammt. Pr.

Niesen, H.-Berlin (Techn. Hochschule), **Der Auslaufbecher, ein Meßgerät zur Bestimmung der Auslaufzeit von Anstrichstoffen. (Zum DIN-Entwurf 53 211.)** (Chem. Apparatur **27**, 341, 1940.)

Beschreibung dieses einfachsten Düsenviskosimeters, das für nicht zu dickflüssige und nicht zu leichtflüssige Stoffe bei $20^0 \pm 0{,}2^0$ und einer Menge von 100 ccm Prüfgut mit einer Genauigkeit von $\pm 5$ Proz. zu arbeiten erlaubt. Es ist auch besonders für Behörden und Handwerker bestimmt. Die mit ihm ermittelten Werte sind Kennzahlen, nicht Gütezahlen. Pr.

Flood, H.-Drontheim (Norges Tekniske Högskole), **Über die Herstellung und anorganisch-chromatographische Anwendung von ionenaustauschfähigem Papier.** (Z. analyt. Chem. **120**, 327, 1940.)

An Stelle der bisher benützten, mit Adsorbens gestopften Säule tritt hier Löschkarton, dessen Austauschfähigkeit durch Imprägnierung mit 1. Natriumaluminat und 2. $NaHCO_3$ in den gewünschten Stand versetzt ist. In der qualitativen Analyse läßt man in der Reihenfolge: Wasser, Lösung $x$, Wasser kapillar aufsteigen. Das Entwicklerreagens wird nach dem Trocknen aufgepinselt; ein Fixieren vor dem Entwickeln ist also überflüssig. Mehrere solcher Entwickler kann man nacheinander aufbringen. Man arbeitet meist in $10^{-3}$ molarer Verdünnung und braucht nur 0,1 bis 0,01 ccm eingesaugte Lösung, so daß man Mengen von $\gamma$ nachweisen kann. Die Versuche gehen rasch und ohne apparative Mittel vor sich. Für die quantitative Analyse sind schon genaue Versuchsbedingungen (siehe Original) einzuhalten. Hält man das obige Schema ein, so arbeitet man mit abgemessenen Mengen und gewaschenen Chromatogrammen, wobei die Zonenbreite eines Kations bei gegebener Verdünnung unabhängig von der Menge des nachsteigenden Wassers ist. Im Gemisch zweier Ionenarten scheinen sich deren Zonenbreiten im Chromatogramm gegenseitig nicht zu beeinflussen. Bei nicht gewaschenen Chromatogrammen, also ohne das abschließende Wasser-Hochsteigenlassen, arbeitet man auf gleiche Steighöhe der Salzlösung. Die Gesetzmäßigkeit der Zonenbreiten ist hierbei komplizierter. — Diese Versuche befassen sich nur mit Kationenaustausch, das $Al(OH)_3$ wurde in alkalischer Lösung gefällt und ist aluminathaltig; für den Anionenaustausch fällt man bei niedrigerem $p_H$ und hat ein Aluminiumsalz enthaltendes Adsorbens. (Der Gesamtbereich der $Al(OH)_3$-Fällung liegt zwischen $p_H = 4{,}5$ und 10). Das $Al(OH)_3$ bedeckt die Papieroberfläche fein und gleichmäßig. Pr.

# V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Jacob, A.-Berlin, **Fortschritte der Landwirtschaftschemie 1931—1940.** (Angew. Chem. **54**, 14, 1941.)

Sammelreferat über folgende Gegenstände: Bodenkunde (Bodenbildung und -einteilung, chemische Eigenschaften des Bodens — Tonkomplex, Humusgehalt, Austauschadsorption, Bodensäure —, physikalische Eigenschaften des Bodens, Bodenbiologie); Pflanzenernährung (Assimilation, Umwandlung der Kohlenhydrate, Eiweißbildung, Fettbildung, Atmung, Nährstoffaufnahme, Spurenelemente, Symbiose von Pflanzen mit Bakterien und Pilzen, Hormonwirkungen, Qualität der Ernteerzeugnisse); Düngerlehre (wirtschaftseigene Dünger, — Stallmist, Kompost, Abfallstoffe —, Handelsdünger — Stickstoff-, Phosphorsäure-, Kalkdünger —, Untersuchung der Düngemittel, Feststellung des Düngerbedarfs der Böden, Anwendungsart der Dünger); Pflanzenschutz; Fütterungslehre (Bestimmung des Futterwertes, neue Futtermittel, Gewinnung von Gärfutter, Mineralstoffgehalt der Futtermittel). Pr.

Hoffmann, W.-Bremen, **Humusstoffe, Huminsäuren und ihre Bestimmung.** (Chemiker-Ztg. **64**, 429, 1940.)

Die Humusstoffe sind typische basenaustauschfähige Kolloide. Auf Grund der Untersuchungen von P. Karrer und von U. Springer kommt man auf folgende Unterteilung:

1. Humine — unlöslich in Alkalien und Azetylbromid;
2. Huminsäuren —
   a) alkali-unlösliche Säuren, unlöslich in Azetylbromid,
   b) Humussäure, alkali-löslich, unlöslich in Azetylbromid,
   c) Hymatomelansäure, löslich in Alkali und Azetylbromid.
3. Humoligninsäure — löslich in Alkalien und Azetylbromid.
4. Fulvosäuren — ebenso.

Humusstoffe „im engeren Sinne" sind die Gruppen 1, 2a und b, Humusstoffe „im weiteren Sinne" die Gruppen 2c und 3.

Die Trennung nach der Zersetzlichkeit ist sehr schwer, sie gelingt noch am besten durch $^1/_2$—1 stdg. Extraktion mit 0,5 Proz. NaOH. Für die weitere Untersuchung kommen in Frage: das Verhalten gegen oxydierende Lösungen, besonders $KMnO_4 + H_2SO_4$, die Luminiszenzanalyse, die chromatographische Analyse, die konduktometrische Titration und vor allem die Absolutkolorimetrie. Die Braunhuminsäuren vom Kasseler Brauntyp sind zu unterscheiden von den Grauhuminsäuren vom Schwarzerdetyp. Jene entstehen aus Lignin; letztere, die stickstoffreicheren, bestehen wahrscheinlich aus Lignin- und Huminsäuren verbunden mit Eiweißspaltprodukten. Beide liegen im Gemisch vor. „Eine günstige Voraussetzung für ihre Bildung ist bei neutraler bis alkalischer Reaktion des Substrates im Verein mit einer schwach bis mäßig auftretenden Anaerobiose gegeben." Die Kolloide sind maßgebend für das Sorptions- und Festhaltevermögen des Bodens. Sie binden aber Schwermetallsalze so fest, daß unter Umständen dadurch Mangelkrankheiten an Spurenelementen auftreten können (z. B. Cu-Mangel in humösen Heidesandböden). Pr.

Petterson, H.-Göteborg, **Blaues Steinsalz.** (Nature [London] **145**, 743, 1940.)

Einwand gegen die Deutung durch einen Gehalt an kolloidem Gold nach Friend: Das Meerwasser müßte in der Tonne 25 mg Au enthalten haben. Nach Haber enthält es aber nur 0,04 mg. R. E. Lg.

Hofer, K.-Düsseldorf, **Die Beeinflussung der Kristallisation durch strahlende elektrische Energie.** (Congresso intern. Chim. **10**, 449, 1939.)

Beim Eindampfen von Kalziumbikarbonat- oder Gipslösungen scheidet sich das $CaCO_3$ oder $CaSO_4$ nicht in Form von verfilzten Nadeln, sondern als lockerer Schlamm aus sehr kleinen, mehr runden Kriställchen aus, wenn die Lösung vor oder während des Eindampfens den Wellen eines Radiosendegerätes (19 m bis 2500 m) ausgesetzt war, und wenn die Lösung geerdet war. Die störende Form des Kesselsteins kann dadurch vermieden werden. Bei gleicher Behandlung wird auch das aus $BaCl_2$ durch $Na_2SO_4$ ausgefällte $BaSO_4$ feinkörniger. R. E. Lg.

# VI. Biochemie und Medizin.

Gärtner, H.-Münster, Hyg. Inst., **Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an Porzellanstaublungen. IV.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 151, 1940.)

Vermutung, daß auch reiner Kaolin und Silimanit Ursache für Silikose sein können. R. E. Lg.

Schramm, G.-Berlin-Dahlem, **Neuere Verfahren zur Reindarstellung von Proteinen.** (Angew. Chem. **54**, 7, 1941.)

Auf chemischen Wegen gelingen Reindarstellungen nur in einzelnen Fällen. Besprochen werden die Reinigungen durch Kristallisation (gewisse Fermente, Crotoxin), Extraktion, insbesondere mit 50proz. Pyridin, Aussalzen nach Hofmeister (Serumalbumin), isoelektrische Fällung (Insulin bei $p_H = 5{,}6$), Beeinflussung der Löslichkeit durch Temperaturänderung (Edestin), Fällung mit organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln (Gliadin), Darstellung schwer löslicher Verbindungen (Schwermetallkationen, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure; hierher gehören auch die Fällungen von Antigen / Antikörper), Adsorption an $Al(OH)_3$, Aktivkohle, Benzoesäure (für Insulin); die Chromatographie ist auf diesem Gebiete noch kaum angewandt worden.

Wichtiger sind die ausgesprochen physikalischen Methoden, von denen gesagt wird: Wenn zwei Proteine sich in der Ultrazentrifuge und bei der Elektrophorese völlig gleich verhalten, so ist mit ihrer Identität mit größter Wahrscheinlichkeit zu rechnen. Es werden dann die verschiedenen Typen von Ultrazentrifugen besprochen und ihre Anwendung auf analytische und präparative Probleme (z. B. die Reindarstellung des Kaninchenpapilloms Shope und der Mosaikvira von Tabak und Tomate). Sehr eingehend werden die elektrophoretischen Methoden behandelt unter besonderer Berücksichtigung der in Schweden entwickelten Apparate von Theorell und von Tiselius. Die wesentlichen, an solche Apparate zu stellenden Forderungen werden wie folgt klar zusammengefaßt:

1. Es muß eine möglichst hohe Strombelastung möglich sein. 2. Das Auftreten von Wärmekonvektionen muß vermieden werden. 3. Die an den reversiblen Elektroden auftretenden Stoffe dürfen nicht zu der Versuchslösung gelangen. 4. Die Wanderung der Komponenten muß verfolgt werden können. — Bei

Tiselius wird die Konvektion durch das Arbeiten bei 4° aufs äußerste beschränkt, da hier kleine Temperaturunterschiede die Dichte am wenigsten beeinflussen. Die Grenzzonen werden mit der Toepler'schen Schlierenmethode verfolgt. An Beispielen werden besonders die Trennung von Phykozyan und Phykoerythrin und die Aufspaltung des Serumeiweißes sowie die Untersuchung von Immunseren abgehandelt. Pr.

Ziegenspeck, Herm.-Augsburg, **Mizellierung, Turgeszenzmechanismen und gerichtetes Wachstum.** (Beih. Bot. Zbl. Abt. A **60**, 483, 1941.)

Die Befunde an Geweben von Gräsern bestätigen die beiden Arbeitshypothesen, nach denen Dehnbarkeit und Überdehnbarkeit einer Wand am leichtesten senkrecht zum Mizellverlauf erfolgen und durch Ausweiten der Intermizellaren erleichtert werden (I) oder ein seitliches Verschieben ermöglichen (II); in absteigender Reihe nach der Dehnbarkeit folgen einander Amyloid, Kollose, Zellulose und Holz. Koleoptilen und Antherenfilamente illustrieren beispielsweise Erfahrung I, die Sklerokollenchyme der Entfaltungspolster der Blütenstände Erfahrung II; komplizierte Verbindungen zwischen beiden gelten für andere Gewebe, wie überhaupt für die reichen Ergebnisse der sehr umfangreichen und tiefschürfenden Untersuchungen auf die Arbeit selbst verwiesen werden muß. —r.

Amlong, H. U.-Greifswald, **Untersuchungen über die Wirkung und Wanderung des Wuchsstoffes in der Wurzel.** (Jb. wiss. Bot. **88**, 421, 1939.)

Sowohl Heteroauxin, als auch Auxin a fördern in Konzentrationen von $10^{-10}$ bis $10^{-6}$ mol das Längenwachstum und die Wanddehnbarkeit nur der lebenden Wurzeln. Zur Frage des elektrischen Transports wird vom Heteroauxin gezeigt, daß es unabhängig von Konzentration und $C_H$ stets anodisch wandert; da die Frage noch nicht restlos gelöst ist, wird weiterhin eine Beziehung bioelektrischer Potentiale und polaren Transports vermutet. Auf die Beziehungen zum Geotropismus sei hier nur hingewiesen. —r.

Barrows, Fl. L., **Lamellenstruktur von Zellulosemembranen in Baumwollfasern.** (Contr. Boyce Thompson Inst. **11**, 161, 1940.)

Durch eine besondere Technik, die die Wandschichtung sichtbar erhält, wird an den Haaren desselben Samens sehr ungleiche Dicke und ein nur teilweise vom Alter der Haare bedingter Wechsel der Schichtenzahl von der Spitze zum Grunde der Haare gefunden. Jede Lamelle besteht aus einer einzigen Schicht von Zelluloseteilchen, welche durch eine kolloide Kittsubstanz zusammengehalten werden. Unter verschiedenen Bedingungen gewachsene Haare zeigen röntgenographisch die gleichen Strukturtypen und nur geringe Unterschiede in Orientierung und Menge der Zellulose. —r.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Feinbau und Anfärbbarkeit.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, 307, 1940.)

Aus Färbbarkeitsunterschieden oberflächlicher und tieferer Schichten von Zellulose- und Seidenfasern ergibt sich für histologische Färbungen eine Beeinflussung der Farbstoffspeicherung außer von wechselnder Dichte auch von leptonischen Unterschieden des Objekts, und zwar gilt das für die Färbung von Eiweißen fast noch mehr als für jene von Zellulose. Infolge Gegensatzes von mehr amorphem und mehr kristallinem Adsorbens ergibt sich bei manchen Farbstoffen Dichroismus. Wegen Vergleichbarkeit der Anfärbung mit der Anlagerung von Pharmaka und Toxinen dürfte auch die „Konstitution" eines Gewebes vom Feinbau abhängen und ähnlich die Anlagerung einer prosthetischen Enzymgruppe an Substratmolekeln von der Leptonik des kolloiden Trägers beeinflußt werden. Beim gestreckten Faden wird schließlich die Matrizenwirkung von Chromosomen, Genen, Viren und Phagen, ja überhaupt arteigenen Eiweißmolekeln, auf die im Protoplasma vorhandenen Bausteine ermöglicht. —r.

Küster, E.-Gießen, **Myelinfiguren an lebenden Pflanzenzellen.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, 309, 1940.)

In Vakuolen lebender Mesophyllzellen der Kronblätter und mancher Perikarpzellen bei Veronica latifolia werden mittels Neutralrotbehandlung der angestochenen Pflanzenteile die Gebilde ähnlich wie bei Kronblättern von Verbascumarten (Lisb. Schorr) hervorgerufen; weitere Vertreter der Familie scheinen sich nicht oder wenig zu solchen und ähnlichen Versuchen zu eignen. —r.

Küster, E.-Gießen, **Die Sekrethaare der Iresine.** (Anz. Akad. Wien **77**, 39, 1940.)

Das ätherischen Ölen ähnliche Sekret bildet sich, wie an jugendlichen Zellen zu verfolgen, als Innenbelag der Zellwand in Form flacher, runder Schüppchen. Bei Zerstörung der Haare und Plasmolyse wird das Sekret emulgiert. —r.

Pelz, Fr. M.-Wien, **Bestimmung des Radiumgehaltes verschiedener Hölzer.** (Anz. Akad. Wien **76**, 117, 1939.)

Ra findet sich weniger im Holz, als vor allem in der (sekundären) Rinde in den zwischen Borke und Holz gelegenen Schichten; gerbsäurehaltige Pflanzenteile sind frei von Ra. —r.

Biebl, R.-Wien, **Einige zellphysiologische Beobachtungen an Hookeria lucens (L.) Sm.** (Österr. Bot. Z. **89**, 300, 1940.)

Zellen alter und junger Blätter des Laubmooses zeigen auffallende Unterschiede in Viskosität und Plasmolyseform; im Gegensatz zu andern Moosen sind die Zellen stark permeabel für NaCl und andere Elektrolyte, schwer für Rohrzucker. Bemerkenswert ist auch die Neigung zu Plastidensystrophe und zu vakuoliger Degeneration der Plastiden. Beim Trocknen werden Zellwände aufeinandergepreßt und gefaltet und der Zellinhalt ringförmig an die Wand gedrängt; diese „Cytorrhyse" ist vielfach reversibel. —r.

Kondrat'jewa, T. N.-Moskau, **Über die Schutzwirkung der Kalziumsalze gegen den Einfluß von ultravioletten Strahlen auf Hefen.** (Mikrobiol. **8**, 899, 1939.)

Die Schutzwirkung ist bis zu einer gewissen Grenze proportional der Konzentration der Ca-Salzlösung (optimal 0,1 mol) und erklärt sich wohl durch Verdichtung des Plasmas und Verdickung der Außenhüllen. —r.

Ries, E.-Münster i. W., **Über den submikroskopischen Bau der Pankreaszelle.** (Z. mikr.-anat. Forschung **47**, 356, 1940.)

An dem undifferenzierten Ergastoplasma des Pankreas, das nach schonsamer Fixierung homogen erscheint, werden durch Puffergemische unterhalb des IEP (der nach der Pischinger'schen Färbungsmethode bestimmbar ist) polarisationsmikroskopisch nachweisbare fibrillare Strukturen erhalten. Die

Methode, derart histologische Elemente doppelbrechend zu machen, erlaubt im Zusammenhang mit Bestimmungen des IEP die Anstellung leptonischer Analysen auch an sonst ungeeigneten Objekten; beim Pankreas werden so ferner lipoide Entmischungen erfaßt, die für bestimmte Stadien des Arbeitsrhythmus der Zelle charakteristisch sind. —r.

Takamine, N.-Tokyo, **Über die Plasmolyseform bei Allium cepa mit besonderer Rücksicht auf den Einfluß des Kaliumions darauf.** (Cytologia **10**, 302, 1940.)

Sehr genaue Untersuchungen der Plasmolyseform und -zeit bestätigen frühere Befunde vor allem von Fr. Weber und ergeben neue Ausblicke auf die Brauchbarkeit solcher Versuche zu viskosimetrischen und andern Aufgaben der Protoplasmatik. —r.

Yamaha, G.-Tokyo, und N. Suita, **Über die Wirkung verschiedener Pufferlösungen auf die Spirogyra-Zellen.** (Cytologia **10**, 371, 1940.)

Die Wirkung der verschiedenen Puffer zwischen $p_H$ 4 und 9 und in Konzentrationen von 0,001—0,05 GM hängt z. T. auch von den Anionen ab; sie nimmt zu in der Reihe: Zitrat < Phosphat < Azetat < Phthalat — und läßt sich hemmen durch $Mg^{\cdot\cdot}$ und besonders durch $Ca^{\cdot\cdot}$. Phosphat- und Zitrationen hemmen die quellende Wirkung der $OH'$; Sulfationen erschweren das Plasmolysieren der Zellen und rufen oft Kontraktionen der Chloroplasten hervor. —r.

## VII. Technische Kolloidforschung.

### *a) Aerosole, Staub, Entstaubung.*

Pluhar-Berlin, Glasberufsgenossensch., **Betrachtungen über die Gesundheitsverhältnisse in der Glasindustrie.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **74**, 49, 1941.)

Die meist geäußerte Ansicht, daß in der Glasindustrie die Silikose hauptsächlich am Sandstrahlgebläse, in der Gemengestube, an den Absprengrädern und in der Schleiferei auftritt, ist falsch. Die Statistik der Glasberufsgenossenschaft ergibt, daß 60 Proz. der entschädigten Silikosefälle bei den mehr als 10 Jahre im Tonstaub der Stein- und Hafenstaube oder der Schamottemühle Arbeitenden zu finden sind. Verwendet wird dort ein bei Kassel vorkommender Ton, der wegen seines geringen Kalk- und hohen Quarzgehaltes sehr temperaturbeständig ist. Zwei Drittel der $SiO_2$ sind im freien Zustand.

Die Tatsache, daß Silikaformer stärker gefährdet sind als Schamotteformer, und daß die Gefahr mit höherem Tongehalt der Sandschleifsteine abnimmt, darf nicht Anlaß geben, den Tonstaub weniger zu beachten. Seine Feinheit und das geringe spezifische Gewicht ermöglichen ein langes Schwebenbleiben.
R. E. Lg.

### *b) Metallurgie.*

Bayer, K.-Berlin, **Der Einsatz von Zink und Zinklegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Korrosion.** (Chem. Fabrik **13**, 384, 1940.)

Zum Korrosionsschutz kann man in saures Bichromat tauchen; die Schutzschicht ist nicht abreibfest. Wesentlich besser ist eine anodische Behandlung im gleichen Bade. Das Phosphatverfahren ist dem überlegen; man arbeitet bei Siedetemperatur in Bädern, die Zn- und Mn-phosphat enthalten. Die so behandelten Teile müssen durch Ölen, Wachsen oder Lackieren nachbehandelt werden, am besten bei im Ofen trocknenden Lacken bei nicht über 140°. Pr.

Machu, W.-Wien, **Quantitative Untersuchung der Deckschicht und des Selbstpassivierungsvorganges in Phosphatierungsbädern.** (Chem. Fabrik **13**, 461, 1940.)

Die verschiedenen technischen Phosphatierungsbäder, die zum Korrosionsschutz von Eisen und als Unterlage für Farbenanstriche dienen, werden bei 95—98° angewandt. Untersucht werden die Coslett-, Parker- und Atramentolbäder. Die Wasserstoffentwicklung hört meist nach etwa 9 Minuten auf. Die nach dem Flächenbeziehungsgesetz von W. J. Müller ermittelte freie Porenfläche ist von der Größenordnung 0,2, während sie erst nach etwa 70 Min. zum Endwert von etwa 0,003 aufrückt. Dann ist erst die Selbstpassivierung beendet, ja die Veredelung des Potentials im Bereiche von 0,10—0,25 V tritt gerade dann erst stark hervor, wenn die $H_2$-Entwicklung schon aufgehört hat. Die Beobachtung der Zunahmen von Gewicht und Deckschichtdicke ergänzen das Bild des elektrochemischen Verhaltens (Stromdichte- und Potentialmessungen, vorzugsweise im $Na_2SO_4$-Bad vorgenommen). Die Korrosionsbeständigkeit nimmt aber durch eine Behandlung, welche weiter geht als bis zum Aufhören der $H_2$-Entwicklung, nicht wesentlich zu, die Haft- und Biegefähigkeit der Deckschicht dagegen verschlechtert sich, so daß es zweckmäßig ist, nur bis zur aufhörenden $H_2$-Entwicklung zu phosphatieren. — Verzögert wird der Phosphatierungsvorgang durch voraufgehendes Beizen und durch Herabsetzung der Badtemperatur. Die geringe Elektrolytleitfähigkeit der Badflüssigkeit innerhalb der Poren der Deckschicht beruht auf der Sättigung des Phosphats mit Eisen. Die Schichtdicke beträgt etwa 2 $\mu$. Der Porenwiderstand von 2000 $\Omega$ ist etwa 8mal kleiner als derjenige einer $PbSO_4$-Schicht auf Pb. Die letztere Schutzschicht ist, was schon allein hieraus hervorgeht, bedeutend besser als die phosphatierte Eisenschicht.
Pr.

Roesner, G., und L. Schuster-Frankfurt a.M., **Die Oberflächenbehandlung von Metallen durch Phosphatierung.** (Chem. Fabrik **14**, 6, 1941.)

Die Phosphatierung von Eisen zum Zweck des Korrosionsschutzes erhielt erst praktische Bedeutung, als man dazu überging, sekundäre und tertiäre Phosphate von Zn und Mn auf dem Fe abzuscheiden. Die Überzüge wechseln aber stark in ihrer Zusammensetzung und Porosität. Durch die Schnellphosphatierung, in welcher Depolarisatoren zur Oxydation des sich bildenden $H_2$ zugesetzt werden, insbesondere $NO_3'$, ist ein entschiedener Fortschritt erzielt (Bonder-Verfahren). Das sich entwickelnde Gas besteht hier nur zu 15 Proz. aus $H_2$, der Rest ist $N_2$, während bei den Parker- und Atramentol-Verfahren fast reiner $H_2$ in 30- bis 90facher Menge entweicht. Homöopathische Dosen von $Cu^{\cdot\cdot}$ erleichtern den Abbau der Salpetersäure, scheiden sich aber schließlich in Oxydform ab, ohne Lokalelemente zu bilden. Die Geschwindigkeit der Schnellphosphatierung geht im günstigsten Fall auf 30 Sek. herab. Die Schichtdicke beträgt 3—15 $\mu$. Die Poren der Phosphatschicht werden in einer Nachbehandlung mit Öl oder Lack verschlossen. — Die praktische Anwendung geschieht nach dem Tauchverfahren für Automobilzubehörteile und für unverzinnte Konservenbüchsen; für letztere wird eine kontinuierliche Phosphatierungsanlage beschrieben und illustriert. Für andere Zwecke hat sich ein Druckspritzverfahren bewährt, wobei der Grenzflächenfilm durch den Spritzvorgang ständig erneuert, die Behandlungszeit verkürzt und die Gleichmäßig-

keit der Schichtbildung günstigst beeinflußt wird. — Zink und seine Legierungen lassen sich ebenso durch Bonderisieren schützen wie Eisen. — Nach DRP. 673405 von F. Singer erleichtert das Phosphatieren die nachherige Kaltverformung von Eisen und Stahl durch Ziehen, Strecken und Walzen. Die ölgetränkte Haut von oxydischen Salzen begünstigt die Gleitung, schont die Werkzeuge und behütet das Fertiggut vor Korrosion. Pr.

*c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.*

—hs—, **Ist Karbidkalk ein lästiger Abfallstoff?** (Chemiker-Ztg. **64**, 318, 1940.)

Nach einer Druckschrift des Deutschen Azetylenvereins e. V. kann Karbidkalk genau so wie Weißkalk, mit dem er in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften fast übereinstimmt, zur Mörtelherstellung, zu Anstrichzwecken usw., daneben auch zum Pflanzenschutz und zur Bodenverbesserung Anwendung finden. Verwendungsvorschriften werden mitgeteilt. Pr.

Jacobi, R.-München, **Über den in der Malerei verwendeten gelben Farbstoff der alten Meister.** (Angew. Chem. **54**, 28, 1941.)

Mit dem Zeiss'schen Quarzspektrographen gelang der Nachweis, daß das dauerhafte und schön leuchtende Gelb der gotischen und niederländischen Meister nicht von Massikot oder Neapelgelb herrührt, sondern aus einer Verbindung von Pb- und Sn-Oxyden besteht. Es gelang, verschiedene Farbtöne gleicher Art durch gemeinsames Brennen von Bleioxyden mit einem kleinen Überschuß von Metazinnsäure zu erzeugen, bei Temperaturen zwischen 650 und 800°; je höher die Temperatur, je heller der Farbton, der in der ganzen Skala zwischen orange und zitronengelb nach Wunsch einstellbar ist. Pr.

Depew, H. A., und A. C. Eide-Columbus, Ohio, **Der Einfluß der Gestalt weißer Pigmentteilchen auf die Lichtundurchlässigkeit. Spießförmiges ZnS in Form von Wurtzit.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 537, 1940.)

Für die Deckfähigkeit von ZnO und dessen weißen Farbton gibt es eine optimale Teilchengröße. Gröbere und feinere Teilchen zeigen schlechtere Werte. Beide Eigenschaften werden aber durch spießförmige Teilchengestalt gegenüber runden Körnern verbessert. In optischer Hinsicht verhalten sich Nadelspieße so wie Kügelchen vom Durchmesser des Nadelquerschnitts. Der Vorzug der Nadelspießform wird experimentell für ZnO und ZnS nachgewiesen und für basisches Bleisulfat angedeutet. Vermutlich gilt dasselbe für andere weiße Pigmente. Ein neues spießförmiges ZnS-Pigment und das übliche körnige werden in Mikrophotogrammen gezeigt. Pr.

Endell, K., H. Reininger, H. Jensch und P. Czaki-Charlottenburg, T. H., **Über die Bedeutung der Quellfähigkeit toniger Bindemittel für Gießereisande.** (Gießerei **27**, 465 u. 499, 1940.)

Das Einbindevermögen und die davon abhängige Feucht- und Trockenfestigkeit der Sande wird durch Bentonite viel mehr gesteigert als durch Kaolinittone. Die stärker quellenden Na-Bentonite übertreffen dabei die Ca-Bentonite. Die Farbstoffadsorption sagt wenig aus. R. E. Lg.

Belani, E.-Villach, **Gemengemischen und Brikettieren in der Glasindustrie.** (Diamant **63**, 2, 1941.)

Vollkommene Mischung, dadurch Vermeidung von Knollenbildung, bringt die Vereinigung von Schaufel- und Knetvorrichtungen im Eirich-Mischer. Durch Brikettierung dieses Gemenges mit 3 bis 5 v. H. Wasser wird der Flugstaub vermieden und damit der Angriff der Dinassteine und Zusetzen der Unteröfen. Das Brikettieren verkürzt die Schmelzzeit um 30 v. H. Weitere Verkürzung bringt ein leichtes Sintern bei 600° C im Kühlofen. R. E. Lg.

*f) Gerberei.*

Gustavson, K. H.-Valdemarsvik, Schweden, **Die Reaktion des Formaldehyds mit Proteinen.** (Svensk kem. Tidskr. **52**, 261, 1940.)

Bei genügendem Angebot in verdünnten Lösungen nimmt jede $NH_2$-Gruppe ein Molekül $CH_2O$ auf. Bei ungenügendem Angebot werden (bei $p_H$ 7—8) im Kollagen zuerst die Lysinreste abgesättigt. Dann folgen die Argininreste. Höher als 5proz. Formaldehydlösungen enthalten Polyoxymethylene. Wahrscheinlich ist auf Bindung von solchen die Aufnahme von mehr $CH_2O$ zurückzuführen, als es der Zahl der basischen Gruppen entsprechen würde.

Es genügt die Absättigung der Lysinreste, um die Schrumpfungstemperatur des Kollagens von 68° C auf 91° C zu treiben und die quellende Wirkung von H- und OH-Ionen berabzusetzen. Bei der Formaldehydgerbung handelt es sich nicht allein um eine Blockierung der basischen Gruppen, sondern es werden benachbarte Peptidketten miteinander verknüpft. R. E. Lg.

*g) Kautschukchemie.*

Jones, H. C.-Palmerton, Penn., **Refraktometrische Studien an Kautschuk—Pigment-Mischungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 331, 1940.)

Der Brechungsindex von ZnO im Kautschuk wird nur dann heraufgesetzt, wenn man die Mischung kalandert hat. Die Änderung des Brechungsindex hängt ab von Teilchengröße und Menge des zugesetzten ZnO. Latex-ZnO-Mischungen, die nicht kalandert wurden, zeigen die Abänderung nicht; diese hängt also mit der Mastifikation der Kautschukmischung zusammen. Setzt man statt des ZnO feine Schlämmkreide zum Kautschuk zu, so tritt eine deutliche, aber geringere Zunahme des Brechungsindex in Erscheinung. Bei anderen Pigmenten und Füllstoffen, deren Farbton oder Teilchengröße überhaupt eine refraktometrische Beobachtung zulassen, tritt die Erscheinung weniger deutlich hervor. Pr.

Villars, D. S.-Passaic, N. J., **Die Variabilität von Plantagen-Latex. Oberflächenspannung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 368, 1941.)

Die allerverschiedensten Umstände auf der Plantage machen für die Oberflächenspannung des $NH_3$-Latex praktisch nichts aus. Bei der Alterung fällt dieser Wert regelmäßig ab. Pr.

Koch, A.-Leverkusen, **Bunakautschuke.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 464, 1940.)

Bericht über Buna 85, Buna S, Perbunan und Perbunan Extra. Angaben über deren Widerstand gegen Quellung, ihre Plastifikation, Verarbeitung, Vulkanisation und über Anwendungsarten. Pr.

*i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.*

Schwertassek, K.-Reichenbach, **Vergleichende Studien an natürlichen und künstlichen Zellulosefasern unter besonderer Berücksichtigung der Eigen-**

**schaften im nassen Zustand.** (Melliands Textilber. **22**, 1, 1941.)

Man könnte geneigt sein, das schlechtere Verhalten der Viskosefaser im nassen Zustand darauf zurückzuführen, daß sie einmal Hydratzellulose gewesen ist, und daß es nicht gelingt, die einmal gelöst gewesenen Bausteine wieder in der ursprünglichen Dichte zusammenzufügen. Dann sollte Merzerisierung der (von der Kutikula befreiten) Baumwollfaser sie dieser Kunstfaser ähnlicher machen. Weshalb das nicht der Fall ist, geht hervor aus einer Beobachtung von Willows und Alexander (J. Text. Inst. Manch. **1922**, 240): Bei der Behandlung mit Merzerisierlauge nehmen Baumwollfasern an den quergeschnittenen Enden Pilzform an. Auch nach der Entfernung der Kutikula (durch Beuschen) ist noch eine Hülle um die Faser vorhanden, welche die Wasseraufnahme durch den an sich quellbaren Kern hemmt. Nur ein Teil quillt heraus. Quellung der ganzen Faser tritt erst auf, wenn man die Hülle durch Oxydationsmittel oder mechanisch zerstört hat. Bei der Hanffaser ist die Pilzform nur schwach angedeutet. Hier sowohl wie bei der Viskosefaser, bei der die Hüllsubstanz ganz fehlt, quillt die ganze Faser stark auf. R. E. Lg.

Anonym, **Was bedeutet „hydrophob" in der Textilveredelung?** (Melliands Textilber. **22**, 40, 1941.)

Bei den Fetten sind die (aliphatischen) Kohlenstoffketten das Wasserabstoßende. Neben den Karboxylgruppen, die neben den salzbildenden Alkalien die Wasserlöslichkeit der Seifen bedingen, sind auch Sulfo-, Hydroxyl- und Oxäthylgruppen hydrophile Reste.

Das Harnstoff-Formaldehyd- und das Kaurit-KF-Verfahren kann nicht als Hydrophobierung bezeichnet werden. Denn obgleich die Quellbarkeit der Faser dadurch stark herabgesetzt wird, vermindert sich die Benetzbarkeit kaum. In Verbindung mit wirklichen Hydrophobierungsmitteln, z. B. Persistol, wird der Kaurit sehr brauchbar. R. E. Lg.

### *k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.*

Egloff, G., J. C. Morrell, G. B. Zimmermann und W. E. Lemen-Chikago, **Das Kracken von Kohlenteeren und -destillaten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 39, 1940.)

Nach den modernen Krackverfahren für Petroleum kann man auch Kohlenteere und -destillate verarbeiten. Dies Verfahren kommt als drittes zur Kohlehydrierung und zum katalytischen Verfahren von Fischer-Tropsch hinzu. Aus hochsiedenden sauren Ölen erhält man niedrig siedende Phenole. Der saure Teeranteil läßt sich innerhalb gewisser Grenzen variieren. Unter den verkäuflichen Produkten sind zu nennen: Heizgas, fertiges und polymeres Benzin, Kresol, Heizöl, Haushaltkoks, Elektrodenkohle. Die Benzin- und Gasausbeuten sind im Verhältnis groß; die Benzinqualität ist gut, die Klopfzahl niedrig; das Benzin scheint natürliche Inhibitoren zu enthalten. Im Gas ist verhältnismäßig viel $H_2$ und $CH_4$ enthalten, der Heizwert ist geringer als bei den Erdölkrackgasen; es enthält aber auch wertvolle höhere Olefine. — Die Ausbeute in der Krackanlage ist geringer als bei der Verarbeitung von Erdöl. Die Korrosion ist sehr stark; beständig erwies sich ein nicht rostender Stahl mit 18 Proz. Cr und 8 Proz. Ni; auch ein Stahl mit 4 bis 6 Proz. Cr und 0,5 Proz. Mo scheint brauchbar. Pr.

Blott, J. F. T., und D. L. Samuel-London, **Die Fließcharakteristiken von Schmierfetten auf Kalkbasis.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 68, 1940.)

Die absolute Viskosität solcher Kalkseifen-Schmierfette wurden im Kapillarviskosimeter, die Anlaßwerte ("yield values") in einem Torsionsviskosimeter ermittelt. Empirische Messungen über das Fließen unter starker Scherungsbeanspruchung wurden ausgeführt. Es ergab sich, daß die Viskosität des in den Schmieren vorhandenen Öles die Viskosität der Schmieren bei Scherungsbeanspruchungen weit ab vom Anlaßwert bedingen; der Kalkseifengehalt beeinflußt wahrscheinlich direkt die Größe des Anlaßwertes. Pr.

Ware, V. W., und W. M. Bruner-Wilmington, Del., **Die Bewertung von Lösungsmitteln für Nitrozelluloselacke.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 78, 1940.)

Diese Bewertung wurde durchgeführt nach dem Verfahren der konstanten Viskosität (V. W. Ware und W. O. Teeters, ebenda **31**, 783, 1118, 1939; Ref. Kolloid-Z. **91**, 91, 1940). Als Lösungsmittel dienten die Ester iso-Butylazetat, n-Butylazetat, iso-Butylpropionat und Pentazetat; als Verdünnungsmittel Teerderivate (Toluol), aliphatische Stoffe (Benzin) und deren Mischungen, sogenannte Hochsolventnaphtha. Zur Auflösung kamen reine Nitrozellulose und eine solche mit $^1/_3$ Zusatz von Harz. Der Wert der Verdünnungsmittel nimmt ab in der Reihenfolge Toluol → Hochsolventnaphtha → Benzin, wird erst auffallend bei Zusätzen von > 20 Proz. und ist von größerer Bedeutung in Gegenwart von Harz, als wenn dieses fehlt und man nur mit Nitrozellulose zu tun hat. In jeder Beziehung verhalten sich iso- und n-Butylazetat gleich, auch bei Anwesenheit von Harz. Für Nitrozellulose ist iso-Butylpropionat von größter Lösefähigkeit. Pr.

Ware, V. W., und W. M. Bruner-Wilmington, Del., **Die Bewertung von Lösungsmitteln für Nitrozelluloselacke. Die Aktivierung von Estern durch Alkohole und die Verwendung von Alkoholen als Lacklösungsmittel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 519, 1940.)

Das Verfahren der „konstanten Viskosität" ist vorzüglich geeignet, um die erhöhte Lösungswirksamkeit von Estern durch Zusatz gewisser Alkohole festzustellen. Man ersieht daraus die „aktivierende" oder „kuppelnde" Einwirkung der Alkohole auf die Ester in qualitativer und quantitativer Hinsicht. Durch die Betrachtung der Kombinationsmöglichkeiten von je 8 Estern und Alkoholen stellt sich das Minimum für den Zusatz von Kohlenwasserstoffen als Verdünnungsmittel heraus, das für eine Verträglichkeit von Harz und Öl noch erforderlich ist. Pr.

Strain, D. E.-Wilmington, Del., **Variationen in der Viskosität der Lösungen polymerisierter Methakrylsäureester.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 540, 1940.)

Will man ein einziges Lösungsmittel anwenden, so erhält man mit Toluol Lösungen von geringster Viskosität. Viel niedere Viskositäten lassen sich aber erreichen, wenn man das Toluol mit gewissen Alkoholen verdünnt. Für verschiedene Methakrylate in verschiedenen Konzentrationen werden die gefundenen Viskositätswerte tabelliert. Pr.

Ralston, A. W., R. J. Van der Wal, S. T. Bauer und E. W. Segebrecht-Chikago, **Durch Fettsäureazyle abgeänderte Harze der Dizyklopentadien-, Kumaron- und Indol-Typen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 99, 1940.)

An die genannten Harztypen ließen sich in Solventnaphthalösung Azylreste addieren, indem man nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion die Chloride der Stearin-, Öl- oder Linolsäure in Gegenwart von $AlCl_3$ zur Reaktion brachte. Die Produkte ließen sich weiter durch Hitze polymerisieren. Die Härte ist dem der betreffenden Ausgangsharze etwa gleich, dagegen ist die Biegsamkeit stark erhöht. Die aus ungesättigten Fettsäuren gebildeten Harze geben Filme ab, die an der Luft trocknen. Auf metallischer Unterlage erhitzt, haften sie fest am Metall und sind dünn, unporös und biegsam. Die chemische Beständigkeit insbesondere der polymerisierten Harze dieser Art ist erheblich gegen Alkohole, Wasser und Salzsäure 1:1. Pr.

Dawson, D. H., und R. D. Nutting-Baltimore, **Das Kreidigwerden von Außenanstrichfarblacken mit $TiO_2$-Pigment. Synthetische Emaillen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 112, 1940.)

Die Lackfarben für Außenanstriche sind neuerdings meist Kunstharzfarben des Alkyd- oder Glyzerinphthalattyps mit Zusätzen von trocknenden Ölen. Ist $TiO_2$ als weißes Pigment vorhanden, so ist das Kreidigwerden, der Verlust an Farbton und Glanz und schließlich ein Brüchigwerden der Farbschicht zu befürchten. Zwischen Kontrollen im Zimmer und an der Außenluft bestehen gewisse Beziehungen; aber Bestrahlungs- und atmosphärische Bedingungen sind z. B. zwischen den Staaten Florida und Delaware so verschieden, daß sich sichere Voraussagen nicht machen lassen. Es sollten daher stets Kontrollen mit Anstrichfarben von genau bekannten Wetterfestigkeitseigenschaften mit durchgeführt werden. Pr.

Troutman, R. E., und W. G. Vannoy-Newport, Del., **Das Kreidigwerden von Außenanstrich-Deckfarben mit $TiO_2$-Pigment. Außenanstrichfarben für Häuser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 232, 1940.)

Nur praktische Versuche auf Probetäfelchen geben ein zuverlässiges Bild von der Dauerhaftigkeit von Außenanstrichfarben. Stark beschleunigte Tests sind nicht sicher. Mit Bewitterungsversuchen ist man so weit gekommen, daß man jetzt dauerhafte, nicht kreidig-werdende Außenanstriche auf Holz mit $TiO_2$-Pigmenten herstellen kann, die alle Vorzüge der $TiO_2$-Farben aufweisen, vor allem die Deckkraft und die Selbstreinigungskraft. Pr.

Reinhart, F. W., und G. M. Kline-Washington, D. C., **Flugzeuglacke. Die Beziehungen zwischen dem Steifwerden und der Wetterfestigkeit zur Zusammensetzung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 185, 1940.)

Zum guten Ersatz des feuergefährlichen Nitrozelluloselacks kommen besonders Azetopropionat und Azetobutyrat in Frage. Völlig azylierte Zelluloseester werden bei der Verwitterung brüchig. Bei einem Hydroxylgehalt von 0,4 Proz. werden die aus solchen Zellulosen hergestellten Lacke im Regen schlaff. Ein Optimum liegt beim Hydroxylgehalt von 0,2 Proz. Ein Zelluloseazetat, das gleich weit hydrolysiert ist, würde günstiger sein als das handelsübliche, völlig veresterte Triazetat. Geeignete Lösungsmittelkombinationen werden mitgeteilt. Als Plastifizierungsmittel sind Arylphosphate besonders günstig; der Lack wird steif, erschlafft nicht bei Regen und verändert seine Steifheit bei wechselnden Wetterbedingungen am wenigsten. Es besteht nahe Übereinstimmung zwischen den freien Lackfilmen und den mit dem betreffenden Lack bestrichenen Geweben. Metallrahmen sind für die Bespannung mit lackierten Gewebeproben vorteilhafter als solche aus Holz. Pr.

Padgett, A. R., und E. F. Degering-Lafayette, Ind., **Netzmittel aus Kerosin (= Leuchtpetroleum). Alkylsulfate.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 204, 1940.)

Die Na-Salze der Alkylsulfate aus Leuchtöl wurden hergestellt und mit ähnlichen handelsüblichen Verbindungen bekannter Struktur verglichen. Ein Schaumbildungstest und die Grenzflächenspannung wurden zur Prüfung verwendet. Entsprechende Verbindungen wurden aus allen Dodekanolen mit grader Kette hergestellt. Die Natriumalkylsulfate verlieren an Wirkung, je weiter die Sulfatgruppe nach der Mitte der Kette zu rückt. Die aus Leuchtöl gewonnenen Produkte sind etwas weniger wirksam als diejenigen, bei welchen die polare Sulfatgruppe endständig ist. Pr.

Padgett, A. R., und E. F. Degering-Lafayette, Ind., **Schmutzlösungsmittel aus Kerosin (Leuchtpetroleum). Alkylaminhydrochloride.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 486, 1940.)

Chloriertes Leuchtpetroleum wurde durch Digestion mit Diäthanolamin in das N, N-Diäthanolkerosylamin überführt. Verschiedene andere Fettsäureamine wurden zum Vergleich hergestellt und aus allen diesen Aminen die Hydrochloride bereitet. Zum Vergleich der Oberflächenspannung und Schaumfähigkeit dieser Hydrochloride wurde das Natriumlaurylsulfat herangezogen. Nur das Laurylaminhydrochlorid kommt etwa an die Werte der Testsubstanz heran, die anderen Hydrochloride der Amine sind wesentlich ungünstiger, und zwar sind die sekundären noch ungünstiger als die primären. Am ungünstigsten ist das aus Kerosin gewonnene Produkt. Als Waschmittel und Schaumerzeuger ist es daher kaum zu empfehlen. Pr.

Boye, E., **Über das Cumaronharz.** (Chemiker-Ztg. **64**, 357, 1940.)

Das Harz wird aus Cumaron und Inden gewonnen, die als Nebenprodukte bei der Benzolreinigung anfallen. Das Cumaron findet sich in der um 170° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers, Schwerbenzol oder Solventnaphtha benannt. Die Erweichungspunkte des Harzes liegen etwa zwischen 90 und 150°, je nach der Herstellungsart. Die Polymerisation des Cumarons zum Harz geschieht mit starker Schwefelsäure, der man verschiedene Katalysatoren zusetzen kann. Man verwendet Cumaronharz in Verbindung mit Nitrozellulose in der Lackindustrie, als Weichmacher für Kautschuck, als Dispergiermittel, als Zusatz bei verschiedenen Anstrichmitteln, Wandbekleidungen, Fußbodenbelägen, als Leimbestandteil in der Papierfabrikation usw. Pr.

Carmody, W. H.-Springfield, Ohio, **Nebenprodukte der Kohle. Das Vergilben von Inden-Kumaron-Harzen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 525, 1940.)

Das unerwünschte Vergilben dieser Harze durch Luft- und Lichtwirkung hat ihre weitgehende Verwendung in Lacküberzügen beschränkt. Es wird nachgewiesen, daß das Inden kein Benzolabkömmling

ist, sondern ein solcher des Zyklopentadiens, und in allen seinen Polymerisationsstufen behält es die für diesen Stoff charakteristische Reaktionsaktivität bei, so daß es mit Aldehyden, Ketonen und oxydierten Produkten stark gefärbte Körper zu bilden vermag, die Fulvene, wie sie Thiele bezeichnete. Das Vergilben der Harze ist auf die dauernde Nachbildung solcher Fulvene zurückzuführen. Pr.

Overholt, J. L., und A. C. Elm-Palmerton, Penn., **Die Bildung und die Wertminderung von Anstrichfarbenfilmen. Veränderungen bei der Betrachtung mit ultraviolettem Licht.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 378, 1940.)

Eine genauere Kenntnis der betreffenden Reaktionen ist erforderlich, um das Versagen von Anstrichfarben für den Außenanstrich von Häusern vermeiden zu können. Bei früheren Versuchen mit Trilinoleylglyzerid waren die Verhältnisse zu kompliziert, um durchschaubar zu sein. Deshalb wurden jetzt im Vakuum rein destillierte Methylester von Oleaten und Elaostearaten betrachtet, indem man ultraviolettes Licht auf die Filme einwirken ließ. Untersucht wurden der Gehalt an ungesättigten und konjugierten Bindungen, der Gang der Oxydation bzw. der Peroxydgehalt, die Polymerisation und der Brechungsindex. — Drei Reaktionsstufen wurden ermittelt. Der Induktionsperiode folgt eine zweite, in der der Gehalt an Doppelbindungen rasch absinkt. In der dritten tritt die Oxydation und Bildung von Zersetzungsprodukten in den Vordergrund. Pr.

Smith, A. K., und H. J. Max-Urbana, Ill., **Sojabohneneiweiß-Dispersionen in Formaldehydlösungen. Herstellung und Anwendung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 411, 1940.)

Dispersionen von 10 Proz. Eiweißgehalt in Gegenwart von 2 bis 10 Proz. Formaldehyd sind stabil in Gegenwart von Borax oder Trinatriumphosphat bei $p_H$ 5,7—7 und insbesondere bei niederer Temperatur (10°). Höhere Eiweißkonzentrationen sind nach vorhergehender milder Hydrolyse des Sojaeiweißes erhältlich. — Mit diesen Sojaeiweißdispersionen kann man Glanzpapier appretieren, ebenfalls Leder; ferner kann man geschichtete plastische Stoffe durch Tauchen von Papier, Trocknen und Pressen bei 100° herstellen. Pr.

Harkness, R. W., und J. H. Bruun-Norwood, Penn., **Naphthensäuren aus dem Erdöl der Golfküste. Zusammensetzung der höher siedenden Säuren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 499, 1940.)

In der Schmierölfraktion dieses Erdöls befinden sich Naphthensäuren im Molekulargewichtsbereich von 220—440 entsprechend 14—29 C-Atomen im Molekül. Gegenüber gesättigten aliphatischen Karbonsäuren ist der Mindergehalt an H-Atomen 4—10 im Molekül. Dies wird nur bedingt durch die Gegenwart von bis zu 5 Naphthenringen und gelegentlich einigen aromatischen Ringen. Im wesentlichen handelt es sich hier um einbasische Säuren. — Die Aufarbeitung erfolgte mittels Molekulardestillation in der Apparatur des National Bureau of Standards (Mair, Schicktanz und Rose, Bur. Standards J. Res. **15**, 566, 1935). Pr.

Goheen, G. E.-Norwood, Penn., **Die Überführung von Naphthensäuren in Naphthenkohlenwasserstoffe. Chemische Konstitution.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 503, 1940.)

Eine Fraktion der im vorigen Referat erwähnten Naphthensäuren mit dem Molekulargewicht 317 und der Rohformel $C_{20,7}H_{35,2}O_{2,1}$ wurde in den betreffenden Kohlenwasserstoff überführt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff besitzt einen höheren Viskositätsindex als ein typisches Öl auf Naphthenbasis. Die Säuren enthalten im Mittel 2,6 Naphthenringe im Molekül, sind einbasisch und besitzen einen Gehalt von etwa 5 Proz. an Aromaten. Pr.

### *m) Nahrungsmittelchemie.*

van der Leeden, R.-Hamburg, **Gewinnung und Verarbeitung von Blutplasma auf dem Hamburger Schlachthof.** (Angew. Chem. **54**, 29, 1941.)

Die Fibrinausscheidung wird durch Zusatz von Fibrisolsalz (NaCl + Zitrat oder Phosphat) in Lösung erhalten. Das Blut wird zentrifugiert. Man gewinnt daraus 70 Proz. Plasma, das teils als Zusatz in der Wurstfabrikation, teils als gutes „Eiweißgerüst" für Konditorwaren Verwendung findet. Hier flockt das Fibrinogen bei 53—55° voluminös aus und ergibt einen ausgezeichneten Schaum. Neuerdings gelingt auch die Trocknung zu einem mehlfeinen Eiweißpulver mit 5 Proz. Feuchtigkeitsgehalt, das beliebig lange haltbar ist. Pr.

Norton, L. B.-Geneva, N. Y., **Die Verteilung des Nikotins zwischen Wasser und Erdölen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 241, 1940.)

Diese Frage ist wichtig bei der Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln. — In starker Verdünnung verteilt sich Nikotin gleichmäßig in beiden Phasen. Die Löslichkeit in $H_2O$ zeigt ein Optimum bei mittleren Konzentrationen. Durch Säure wird Nikotin ganz in die wässerige Phase hereingeholt; bei geringen Säuregraden findet sich eine äquivalente Menge in wässeriger Lösung. Alkali < 0,1 n ist wirkungslos. Je mehr man Alkali zugibt, je mehr drängt es das Nikotin ins Erdöl, bis bei 5 n alles Nikotin in die Ölphase gedrängt ist. Nur das freie Nikotin verteilt sich mit in dem Öl. In den fertigen Spritzmitteln wird es in der Wasser- und Ölphase zu etwa gleichen Anteilen vorkommen, unabhängig von seiner Konzentration und dem Zusatz von Emulgierungsmitteln und fungiziden Stoffen. Beim Auftrocknen auf dem Pflanzenlaub geht ein Teil des Nikotins aus der wässerigen Lösung (wenn diese verdunstet) in das Öl über. Pr.

Hall, I. S., und E. H. Dawson-Berkeley, Cal., **Der Einfluß des Luftfilms auf die Emulsionsbildung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 415, 1940.)

Die Studie bezieht sich auf die Herstellung von Mayonnaise aus Öl und Eigelb. — Die Stabilität und Gleichförmigkeit von solchen Öl-in-Wasser-Emulsionen ist geringer beim Adhärieren einer Luftschicht am Öl als bei Abwesenheit von Luft. Dies gilt für beide untersuchten Arten der Emulsionsherstellung. Große Mengen von Öl wurden durch kleine Eigelbmengen emulgiert. — Der Emulsionsbildner (Eigelb) soll optimal dispergiert sein und die disperse Phase soll unterhalb der Oberfläche der Emulsion zugeführt werden, damit man beste Wirkung mit Bezug auf Stabilität, Konsistenz und Gleichförmigkeit erzielt. Die Konsistenz wird mit einem Pentrameter gemessen. Pr.

Balls, A. K., und S. R. Hoover-Washington, D. C., **Das Verhalten von Ovomuzin bei der Verflüssigung von Hühnereiweiß.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 594, 1940.)

Aktivierte oder aktivierbare Proteinase konnte im Eiweiß nicht nachgewiesen werden. Die Verflüssigung

des dicker-flüssigen Anteils des Eiweißes ist auf die Aufspaltung der Muzinfasern zurückzuführen und wird durch Aufrechterhaltung eines $p_H$ von etwa 8 verzögert. Die Aufspaltung des Eiweißes ist bei erhöhter Temperatur rasch. Eier, die weiter verarbeitet oder gelagert werden sollen, sind daher rasch zu verarbeiten bzw. rasch abzukühlen. Pr.

### *n) Wasser.*

Larson, T. E., und A. M. Buswell-Urbana, III., **Theoretische Grenzen des Kalk-Soda-Verfahrens für die Weichmachung von Wasser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 130, 1940.)

Die Überprüfung der Aktivitätskoeffizienten nach der Theorie von Debye-Hückel ergab, daß man nach obigem Verfahren die Härte auf 10—15 mg/Liter herabsetzen kann. Der gute Einfluß von Natriumaluminat auf die Wasserenthärtung beruht auf seinem $OH'$-Gehalt und auf seiner Eigenschaft, Kolloide auszuflocken, nicht auf der Bildung unlöslicher Aluminate. Die Ausflockung wird befördert durch die Anwesenheit geringer Mengen kolloider Kieselsäure. Pr.

Larson, T. E., und A. M. Buswell-Urbana, Ill., **Die Weichmachung von Wasser. Der Ladungssinn kolloider Teilchen von $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ und $CaCO_3$.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 132, 1940.)

Die frühere Annahme der stets positiven Ladung von $Al(OH)_3$ ist irrig. Die positive Ladung ist nur vorhanden bei $p_H < 8{,}2$; darüber ist $Al(OH)_3$ negativ geladen. Dieses Ergebnis wurde durch elektrophoretische Messungen in der Mikrozelle von Mattson gefunden. Die $p_H$-Messungen erfolgten mit der Glaselektrode. $Mg(OH)_2$ ist bei allen $p_H$ bis mit 12 positiv geladen. $CaCO_3$ ist sowohl in Gegenwart von $Ca_2 \cdot (OH)_2 \cdot CO_3$ wie von $Ca(OH)_2$ negativ geladen. — Das Gleichgewicht wird in solchen Wasseruntersuchungen erst nach längerem Rühren und Mischen erreicht, während welcher Zeit eine Alterung der Flockung in Erscheinung tritt. In der Flockungszone des $p_H$ ist im Falle von $Al_2(SO_4)_3$ die Zusammensetzung des Niederschlages von den Versuchsbedingungen abhängig. — Daher wechselt auch der isoelektrische Punkt eines jeden Wassers nach Art und Konzentration des $Al^{\cdots}$-Zusatzes. Pr.

Ingols, R. S., und H. Heukelekian-New Brunswick, N. J., **Pufferwerte von Abwässern während der Reinigung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 401, 1940.)

Beim Belebtschlammverfahren ändert sich die Alkalinität bzw. der $p_H$ während des Arbeitsganges. Der Pufferwert ist im Seitz-Filtrat feststellbar. Verschiedene Abwässer zeigen qualitativ ähnlichen Verlauf des $p_H$ während der Reinigung. Die besondere Wichtigkeit von $NH_4 \cdot H \cdot CO_3$ für den Pufferwert wird dargetan. Bei der Belüftung von Mischungen von Belebtschlamm und Abwasser nimmt der Pufferwert rasch ab; Änderungen des $p_H$ werden veranlaßt durch Verlust an flüchtigen Säuren, durch das Absinken des Pufferwertes und durch die Oxydation von $NH_3$ zu Nitrat; im Verlauf des Reinigungsvorganges tritt einer dieser Prozesse nach dem anderen an Bedeutung hervor. Da der Abfall der Pufferwerte während gleicher Zeiten im Großbetrieb geringer ist als in Laborversuchen, ist auf „Kurzschlüsse" im Arbeitsgang der großen Schlammbecken zu schließen. Tropfkörper verhalten sich ähnlich wie Belebtschlamm-Becken. Pr.

### *o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.*

Hansen, L. A., W. S. Samuel jr. und P. A. Forni, **Die Wasserdampfabsorption durch Vermikulit und die daraus gewonnene Kieselsäure.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 116, 1940.)

Vermikulit ist ein glimmerartiges Mineral, das in Montana und Colorado gewonnen wird, von der Struktur $(OH)_2 \cdot (Mg, Fe)_3(Si, Al, Fe)_4O_{10} \cdot 4\,H_2O$. Es besitzt ein großes Wärmeausdehnungsvermögen senkrecht zu den Spaltebenen. Der frisch zerspaltene Vermikulit ist ein einigermaßen günstiges Trockenmittel. Behandelt man aber das zerspaltene Mineral mit Salz- oder Schwefelsäure, so gehen die Metalloxyde in Lösung, und es verbleibt ein weißes, sehr feines Pulver vom spez. Gew. 0,1, welches aus fast reiner Kieselsäure besteht. Diese stellt ein hervorragendes Trockenmittel dar, das sich bei 250° regenerieren läßt unter geringem Verlust an Absorptionskraft. Außerdem nimmt es Äthylalkoholdämpfe auf und in viel geringerem Grade Benzoldämpfe. Pr.

Rumpelt, H.-Dresden, mit I. Schween-Meißen, **Über die Beschleunigung der Filtergeschwindigkeit durch Beeinflussung der Trübe.** (Chem. Fabrik **13**, 481, 1940.)

Die Filterleistung steigt stark an durch Temperaturerhöhung von 20 auf 80°, was nicht immer zulässig ist. Der flockend wirkende Kalkzusatz verunreinigt den Filterkuchen und ist nur da erlaubt, wo es auf dessen Reinheit nicht ankommt. Die im Nutzwasser vorhandenen Elektrolyte wirken an sich nicht flockend, wohl aber bei Zusatz kolloider Sensibilisatoren. Konjakumehl in einer Menge von nur 50 g je Tonne Feststoff wirkt dabei weitaus am stärksten. Die Filterleistung wird dadurch um 50 bis 300 Proz. erhöht, die Filterfläche kann entsprechend weitgehend verkleinert werden. Von Gelatine oder Maismehl, die ebenfalls gut wirken, braucht man die 5- bis 10fachen Mengen. Die allerbeste Wirkung erreicht man durch Kombination von Wärme und Konjakuzusatz. Die Versuche wurden an Kaolin, Steingutmasse, Zementrohmehl und Braunkohlentrübe durchgeführt. Pr.

Schindel, E.-Frankfurt a. M., **Querschnitt durch das „Supersorbon"-Verfahren.** (Chem. Apparatur **27**, 257, 273, 1940.)

Beschreibung der Art der Adsorptionswirkung in den Mikroporen aktiver Kohle. Die Supersorbon-Kohle ist mit $ZnCl_2$ aktiviert, indem man das Rohmaterial — Torf, Holz oder Holzkohle — mit konzentrierter wässeriger $ZnCl_2$-Lösung imprägniert und auf 400—800° erhitzt, wobei H und O der Zellulose als Wasser an das hygroskopische Salz gebunden werden und ein feinstes Kohlegerüst zurückbleibt. Die Aufnahmefähigkeit der Kohle für Benzin- oder andere Lösungsmitteldämpfe hängt von der Porenstruktur der Kohle und der Art des Dampfes ab. Eine Adsorption gelingt auch noch bei großen Verdünnungen. Die beladene Aktivkohle wird durch entspannten Wasserdampf regeneriert. Normalerweise arbeiten daher zwei Adsorber in einem Aggregat, der eine adsorbiert, der andere wird gedämpft. — Bei der Gasolingewinnung aus Erdgasen kann man den Prozeß so leiten, daß Propan und Butan neben den schwereren Kohlenwasserstoffen gewonnen werden. Eingehend wird an Hand von Beispielen die Anwendung bei der Rückgewinnung von Lösungsmitteln in verschiedenen Industriezweigen beschrieben. Pr.

*q) Kunststoffe.*

Craemer, K.-Ludwigshafen a. Rh., Kunststoffrohstoff-Abt. der I. G. Farbenindustrie A. G., **Die praktische Bedeutung von Kunststoffdispersionen auf dem Gebiet der Lederaustauschprodukte.** (Kunststoffe **30**, 337, 1940.)

Es werden nach einer Übersicht über die drei Hauptgruppen der Lederaustauschprodukte die als Filmbildner, Imprägniermittel und Bindemittel zu ihrer Herstellung geeigneten Kunststoffdispersionen, insbesondere die Dispersionen von Polyvinylazetat, Polyakrylsäureestern, Mischpolymerisaten und Oppanol B, behandelt. Anschließend wird die Herstellung von Lederaustauschprodukten im Streichverfahren, auf Basis saugfähiger Faserbahnen und auf Basis verfilzter Einzelfasern mit Hilfe von Kunststoffdispersionen beschrieben. Ueberreiter.

Blache, H.-Berlin-Neukölln, **Das Tablettieren der Kunstharzpreßmassen.** (Kunststoffe **30**, 342, 1940.)

Während für das Vorformen pulverförmiger Preßmassen selbsttätig arbeitende Tablettiermaschinen entwickelt werden konnten, hat sich bei der Verarbeitung fasergefüllter Preßmassen die halbselbsttätige Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen. Es werden die technischen Fragen des Tablettierens, insbesondere fasergefüllter Preßmassen besprochen, Maschinen und ihre Preßprodukte werden bildlich gezeigt.
Ueberreiter.

Buchmann, W.-Bitterfeld, Materialprüfstelle der I. G. Farbenindustrie, **Die Angriffsbeständigkeit von Kunststoffen. Ihre Bestimmung und Ausnutzung am Beispiel des Igelit PCU.** (Kunststoffe **30**, 358, 1940.)

Die Einflüsse, von denen die chemische Beständigkeit abhängt, sind bei den Kunststoffen zum großen Teil ganz verschieden von den bei Metall einwirkenden. Das Verhalten der Kunststoffe läßt sich nur aus dem Angriffsverlauf verstehen; sein zeitlicher Ablauf muß bei allen Angriffsversuchen verfolgt werden. Die Versuchsbedingungen sind möglichst betriebsähnlich zu wählen. Die Beurteilung erfolgt zahlenmäßig sicher nach Quellungsgeschwindigkeit und nach Gesamtquellung im Zustand der Sättigung sowie nach der Schädigung der mechanischen oder elektrischen Eigenschaften.

Planmäßige Versuche dieser Art sind an dem großtechnisch erzeugten Igelit PCU (Polyvinylchlorid) ausgeführt worden, so daß für zahlreiche Angriffsmittel die Beständigkeitsgrenzen nach Temperatur und Konzentration festliegen. Bei diesem Kunststoff ist die Schädigung besonders durch konzentrierte Säuren, Laugen und andere, Metalle oft scharf angreifende Mittel geringer als eine nach praktischer Erfahrung unbedenkliche Schädigung durch Wasser, so daß sich gerade für die chemische Industrie erweiterte Anwendungsmöglichkeiten ergeben.
Ueberreiter.

Vieweg, R., und J. Klein-Darmstadt, Inst. für techn. Physik der Techn. Hochschule, **Über die Anwendung des Mikrotoms bei Kunststoffen.** (Kunststoffe **31**, 11, 1941.)

Es wird die Mikrotomtechnik zur Herstellung von Kunststoffdünnschliffen beschrieben. Dadurch kann die Erforschung des Aufbaues, der Benetzung und Einbettung von Harz, Füll- und Trägerstoffen weitgehend aufgeklärt werden. Ueberreiter.

Vieweg, R., und H. Klingelhöffer-Darmstadt, **Sichtbare Gleichstromvorgänge bei Kunstharzen.** (Kunststoffe **31**, 49, 1941.)

Die Wirkung der Elektrizitätsleitung in Kunstharzen wird sichtbar gemacht, Silberelektroden in Gußharzstücken werden nach Anlegen von Gleichspannung beobachtet. An der Anode drängt sich das Silber in den Kunststoff vor, die Kathode zeigt elektroosmotische Erscheinungen. Zwischen den Elektroden bildet sich eine bevorzugte Strombahn. Ueberreiter.

Römer, E.-Berlin, **Werkstoffumstellung auf Kunststoff im Maschinen- und Apparatebau.** (Kunststoffe **31**, 14, 1941.)

Es wird berichtet, inwieweit bei Lagern und Zahnrädern, im Feingeräte-, Pumpen-, Armaturen- und Apparatebau sowie beim Oberflächenschutz von Metallen sich Kunststoffe praktisch bewährt haben.
Ueberreiter.

Crepaz, E., und M. Bertolini-Padua, R. Inst. di Chimica Industriale, **Plastische Massen aus Lignin.** (Kunststoffe **31**, 45, 1941.)

Es wird eine Schilderung des gegenwärtigen Standes der Konstitutionserforschung des Lignins gegeben. Es werden die Versuche geschildert, das aus den Ablaugen der alkalischen Zellstoffgewinnung durch Säure fällbare Lignin mit Phenol zu Phenol-Lignin-Verbindungen zu kondensieren. Die hieraus oder durch Zusammenkondensation mit Formaldehydpreßmassen erhältlichen Kunststoffe sind anderen Phenolharz-Preßstoffen in ihren mechanischen Eigenschaften vergleichbar. Die Preßmassen lassen sich allerdings nicht in helleren Farbtönungen, sondern vorwiegend in schwarzer Tönung herstellen. Infolge der im stetig steigenden Maße anfallenden Ligninprodukte ist die Verwendung dieser, den übrigen Preßmassen gleichwertigen Ligninkunststoffe sehr zu beachten. Ueberreiter.

Weihe, A.-Bad Soden a. T., **Polyvinylazetate.** (Kunststoffe **31**, 52, 1941.)

Es wird ein Überblick über die Konstitution der Polyvinylazetale und ihrer verschiedenen Abarten gegeben. Die Zusammenhänge zwischen Aufbau und Eigenschaften sowie über die bisherigen Verwendungen der Produkte werden aufgezeigt. Ueberreiter.

Schulze, M. H.-Berlin, Zentrallabor für Fernmeldewesen der AEG, **Das Problem der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit von Kabelmänteln aus organischen Kunststoffen.** (Kunststoff-Technik **10**, 249, 1940.)

Es werden die Vorgänge der Feuchtigkeitsdiffusion durch dünne Schichten organischer Werkstoffe in besonderem Hinblick auf die Frage der Kunststoff-Ummantelung bei Fernmeldepapierkabeln behandelt und anschließend einige molekularphysikalische Betrachtungen über die Ursachen der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit bei hochmolekularen organischen Stoffen angestellt. Ueberreiter.

Schuhmann, H., und E. Rickling-Hennigsdorf, Labor der AEG., **Festigkeitsversuche an Schichtstoffen.** (Kunststoff-Technik **10**, 257, 1940.)

Zur Klärung des Einflusses der Hauptfaserrichtung bei Schichtstoffen auf die Festigkeitseigenschaften, hauptsächlich auf die Schlagbiegefestigkeit, wurden Hartgewebeplatten aus gleichem Gewebe in verschiedener Anordnung untersucht. Es ergibt sich, daß die Richtung der Schuß- oder Kettenfäden zur Längsachse des Prüfstabes in der der Schlagfinne abgewandten Decklage von entscheidendem Einfluß ist. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Das Spritzpressen härtbarer Kunststoffe.** (Kunststoff-Technik **10**, 289, 1940.)

Es werden die Vorteile und Mängel des Spritzpressens näher beschrieben. Nach einer allgemeinen Beschreibung der Vorgänge wird die Fertigung bestimmter Werkzeuge und Apparate geschildert. Die Fertigung schwieriger Gegenstände sowie das Einpressen von Metallteilen wird kurz erläutert. Die Besonderheiten beim Verformen von Aminoplasten werden erwähnt. Ueberreiter.

Weigel, W.-Spremberg, **Härte und Verschleißfestigkeit von Kunstharz-Preßstoffen.** (Kunststoff-Technik **10**, 296, 1940.)

Es werden Härtemessungen an Typ S nach verschiedenen Methoden durchgeführt, das Verfahren von Ludwik zeitigt die besten Ergebnisse. Verschleißfestigkeitsprüfungen ergeben:

1. Die Verschleißfestigkeit ist bei Verwendung von Resolen größer als bei Novolaken.
2. Graphitzusatz verkleinert die Verschleißfestigkeit.
3. Grobgewebe ist verschleißfester als Fein- und Zellwollgewebe. Die beiden letzteren sind etwa gleich.
4. Härte und Verschleiß sind etwa umgekehrt proportional.
5. Graphitzusatz setzt auch die Härte herab.
6. Die Art des Gewebes hat auf die Härte keinen Einfluß. Ueberreiter.

# Bücherbesprechungen.

**Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker.** Von Dozent Dr. H. Sirk-Wien. XII, 268 Seiten, 126 Abbildungen und 1 Ausschlagtafel. (Dresden und Leipzig 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 12.—.

Über die Notwendigkeit, Naturwissenschaftlern Grundzüge und Anwendungsmöglichkeiten der höheren Mathematik in möglichst anschaulicher Form nahezubringen, besteht wohl heute kein Zweifel mehr, ebensowenig darüber, daß die vorhandenen Lücken bei den Studierenden leider recht große sind. Von diesem Gesichtspunkt aus ist der Versuch von Sirk, diese Lücken zu schließen, sehr zu begrüßen und im großen und ganzen auch als gelungen zu bezeichnen. Dieses Ziel wird vor allem durch die richtige Überlegung erreicht, daß dem Studierenden der Geschmack an der Materie von vornherein durch Anwendungsbeispiele und Übungsaufgaben angeregt wird.

Die gebrachten Beispiele entstammen verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaft, erfreulicherweise mit starker Bevorzugung der chemischen Disziplin mit besonderer Betonung sowohl kinetischer wie thermodynamischer Rechnungen.

Man kann das Buch von Sirk, dessen Inhalt in drei großen Teilen die Funktionen einer Veränderlichen, die Funktionen mehrerer Veränderlichen, die Differentialgleichungen und schließlich in einem Anhang Rechenregeln und Formeln zusammenfassend bringt, nur bestens empfehlen. Fr. Müller (Dresden).

**Grundriß der Physik.** Von Professor Dr. Heinrich Dörrie. 836 Seiten mit 456 Abbildungen. (Breslau 1940, Verlag Ferdinand Hirt.) Preis RM 18.—, geb. RM 20.—.

Der Verf. gibt auf 53 Bogen eine Einführung in die Physik, die den Forderungen der großen Teilgebiete: Theoretische Physik, Experimentalphysik und Angewandte Physik, annähernd gleichmäßig gerecht wird. Ohne mehr als die Elemente der Differentialrechnung vorauszusetzen, verwendet er, um der theoretischen Physik gerecht zu werden, die ersten 12 Seiten für das Wichtigste aus der Vektoralgebra. Infolge dieser Vorbereitung können beispielsweise in der Himmelsmechanik auf 8 Seiten die Gauss-Formel und die Kepler-Sätze aus dem Attraktionsgesetz hergeleitet werden; aber die dazu nötige Differentiation von Vektorprodukten wird in der Algebra nicht behandelt, so daß der einleitende Abschnitt diesbezüglich einer Ergänzung bedarf. In der Kinematik wird die harmonische Bewegung eingehend besprochen, wodurch eine kurze und doch ausführliche Behandlung der Federschwingungen, des Pendels, der Torsionsschwingungen sowie der elektrischen Schwingungen ermöglicht wird. Eingehender als sonst in Lehrbüchern mittleren Umfangs wird die Lehre von den Dimensionen physikalischer Größen auf 4 Seiten dargestellt. Der die Mechanik beschließende Abschnitt über kinetische Gastheorie wäre in der Wärmelehre besser am Platz.

In der ausführlichen (36 Seiten) Wellenlehre wird die Wellengleichung für Längs- und Querwellen gebracht, was eine kurze eingehende Behandlung der Theorie der Saite, der Pfeifen und der elektrischen Wellen ermöglicht.

In der Wärmelehre wird alles behandelt, was nötig ist, um den zweiten Hauptsatz herzuleiten.

In der Optik wird anschließend an die elektromagnetische Theorie die Quantentheorie und der Dualismus zwischen Welle und Korpuskel erwähnt.

In der Elektrizitätslehre würde statt der heute nicht mehr gebräuchlichen Reibungselektrisiermaschine besser die Influenzmaschine besprochen werden. Die Maxwell'schen Gleichungen werden als quantitative Formulierung der beiden Wirbelregeln eingeführt und zur Erklärung der Strahlungserscheinungen eines Oszillators verwendet.

In den beiden letzten Kapiteln werden die relativistische Mechanik und die Atomphysik besprochen.

Der angewandten Physik wird das Werk durch eingehende Behandlung des Flugwesens (19 Seiten), der Elektrotechnik (56 Seiten), der Radiotechnik und des Fernsehens gerecht. Eine Erwähnung des heute so wichtigen Tonfilms fehlt.

In dem Werk werden viele neue, noch wenig gebräuchliche Fachausdrücke verwendet. Unbedingt zu verwerfen sind die hier zum erstenmal gebrauchten Benennungen für die absoluten elektrischen Einheiten. Für ein Lehrbuch erscheint eine sprachliche Neueinführung nicht passend. H. Sirk (Wien).

**Maßanalyse.** Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren. Von Prof. Dr. Gerh. Jander und Dr. habil. K. F. Jahr. Zweite verbesserte Auflage. Teil I: 140 Seiten mit 18 Figuren, Teil II: 139 Seiten mit 24 Figuren. (Sammlung Göschen, Band 221 und 1002.) (Berlin 1940, Walter de Gruyter.) Preis je Band RM 1.62.

Bei einer Durchsicht der beiden zusammengehörenden Bändchen ist man überrascht über die Reichhaltigkeit des gebotenen Stoffes. Während im allgemeinen die Lehrbücher der Maßanalyse sich auf die klassischen Methoden beschränken und die elektrochemischen Verfahren in besonderen Monographien behandelt werden, liegt hier eine kurze Darstellung des gesamten Gebietes der Maßanalyse vor.

In drei Abschnitten werden die klassischen Methoden behandelt, die Oxydations- und Reduktionsanalysen, die Neutralisationsanalysen und die Fällungsanalysen; zwei weitere Abschnitte sind der Konduktometrie und der Potentiometrie gewidmet. Ein Anhang bringt schließlich noch einen kurzen Überblick über die Geschichte der Maßanalyse. Besonders hervorzuheben ist die verhältnismäßig ausführliche und für den Anfänger leicht verständliche Darstellung der theoretischen Grundlagen, die sonst in kurzen Anleitungen zur Maßanalyse oft sehr vernachlässigt werden. Die beiden Göschen-Bändchen können somit zur Einführung in die Maßanalyse sehr empfohlen werden. W. Poethke (Leipzig).

**Lehrbuch der physiologischen Chemie.** Von E. Abderhalden. 7. Auflage. VIII, 313 Seiten, 39 Abbildungen. (Berlin und Wien 1940, Urban & Schwarzenberg.) Preis RM 12.—; geb. RM 13.60.

Die siebente Auflage des weitbekannten und beliebten Lehrbuchs von Abderhalden liegt völlig neubearbeitet vor. Das Lehrbuch bringt in der bewährten Form von Vorlesungen den gesamten Stoff der Forschung, welche das Wesen aller Lebensvorgänge der Natur aufzuklären trachtet. Ausgehend von der Chemie eines jeden biologisch wichtigen Stoffes wird — darin eingeflochten und daran anschließend — eingehend seine biologische Bedeutung, seine Bildung und sein Verhalten im Stoffwechsel, die Beziehung zu anderen Stoffen usw. behandelt. Diese Art der Darstellung erleichtert dem Studierenden, insbesondere dem jungen Mediziner, das Eindringen in das zum Teil recht kompliziert erscheinende Wissensgebiet. Eine große Anzahl von übersichtlichen chemischen Formelbildern und anderen Abbildungen trägt wesentlich zum Verständnis des Gebotenen bei.

Trotz der durch die Zeitumstände bedingten Kürzung enthält das Lehrbuch nicht nur — wie die vorangehenden Auflagen — lückenlos den wesentlichen Stoff der physiologischen Chemie, sondern es ist der Rahmen des Dargestellten vielfach erweitert. Die kolloidchemischen Belange der physiologischen Chemie sind in dem Lehrbuch weitestgehend berücksichtigt worden.

Ein Lehrbuch vom Format des vorliegenden, und welches den Namen Abderhalden als Verfasser trägt, bedarf keiner weiteren Empfehlung.
E. Komm (Dresden).

**Die Methoden der Fermentforschung.** Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann und Prof. Dr. Karl Myrbäck. Lieferung 7. Seite 2173—2588 mit Abbildungen. (Leipzig 1941, Georg Thieme.) Preis brosch. RM 41.60.

Bei solcher Stoffülle ist die beschränkte Auswahl des Erwähten etwas abhängig von Einzelfragen, die den Berichterstatter in der letzten Zeit angelockt hatten. Wenn er andeutet, daß die Durchsicht auch dieses Heftes ihm viele ausführliche Antworten gebracht hat, so steckt in der Dankesäußerung hinreichende Kritik.

Schädigung der Zellstruktur bei Versuchen in vitro erhöht meist die Glykolyse, während die Atmung immer vermindert wird (E. Boyland, S. 2243). Bei den eigentlichen Oxydasen kann eine unspezifische Hemmung eintreten durch Adsorption oberflächenaktiver Stoffe an die strukturelle Oberfläche der Zelle, wodurch der Zutritt diffundierbarer Substrate oder die Entfernung von Stoffwechselprodukten unterbunden wird. Solche Stoffe, z. B. indifferente Narkotika wie Alkohole, Urethane usw. blockieren die Enzymoberflächen, z. B. der Dehydrogenasen. In geringerem Maß wird auch die anaerobe Glykolyse gehemmt, die aerobe Glykolyse aber manchmal gefördert (F. Dickens, S. 2449).

Ganz wesentliches über die Zytochrome hatte Mac Munn schon 1886 veröffentlicht. Man glaubte ihm nicht und vergaß ihn. Das dauerte 40 Jahre, bis D. Keilin diesen kolloiden Eisen-Porphyrin-Eiweißverbindungen den Namen gab und ihre Wirksamkeit auf den steten Valenzwechsel Ferri — Ferro zurückführte (H. Theorell, S. 2342). Andere Fermente, z. B. die Oxhydrase der Askorbinsäure hat man lange für schwermetallfrei (und deshalb für unempfindlich gegen Eisengifte) gehalten. W. Franke (S. 2396) weist aber darauf hin, daß die letzten Ergebnisse nicht für eine Allgemeingültigkeit des Satzes sprechen.

Aminosäure-dekarboxylasen, die zuerst nur aus Bakterien gewonnen worden waren und die auch bei Gegenwart von Zellgiften wirksam sind (T. Laine, S. 2541), weist P. Holtz (S. 2547) auch in Organen nach.

E. N. Harvey (S. 2496) behandelt die Luziferase, F. J. W. Roughton (S. 2552) die Kohlensäureanhydrase der Erythrozyten, die nicht nur die Geschwindigkeit der $H_2CO_3$-Dehydration beschleunigen kann, sondern auch die $CO_2$-Hydratation.

Trotz der Einstellung auf das Methodische findet sich in den Einleitungen manchmal Grundsätzliches. Als Beispiel für die knappe Form sei ein Teil aus der „Oxydativen Gärung" von K. Bernhauer (S. 2457) wörtlich angeführt: „Die Stoffwechselprozesse, welche den Organismen die zu den Lebensvorgängen nötige Energie liefern, kann man je nach dem, ob es sich um Reaktionen handelt, die unter Abschluß von Luftsauerstoff vor sich gehen oder aber sich in dessen Gegenwart abspielen, in anoxydative bzw. oxydative Vorgänge einteilen. Der einzige wesentliche Unterschied liegt darin, daß bei den oxydativen Gärungen der Sauerstoff den Wasserstoff übernimmt, hingegen bei den anoxydativen Gärungen hauptsächlich Oxydo-Reduktionserscheinungen energieliefernd sind. Unter Umständen können allerdings auch Methylenblau, Chinon usw. den Wasserstoff des Substrates binden, und es können in dieserWeise auch ‚oxydative Gärungen' in Abwesenheit von Sauerstoff, also gewissermaßen anaerob vor sich gehen." Und ebenso kurz zeigt er, daß es oft nicht zu dem oxydativen Endprodukt des Zuckerabbaus, d. h. zu $CO_2$ und $H_2O$ kommt, wenn Fermente für diese Reaktionsketten fehlen, Zwischenprodukte erhalten sich dann. Der gleiche Stamm des Mikroorganismus vermag oft je nach der Vorzüchtung und den Versuchsbedingungen die ganze oder nur die halbe Arbeit zu leisten. Man lernt durch die Erwähnung dieser „Variabilität" die Schwierigkeiten der Methodik verstehen und ist zugleich geneigt, zu fragen, ob es bei der nur halben Arbeitsleistung wirklich ein Fehlen von Fermentanteilen ist, oder ob einzelne in der hier mehrfach geschilderten Weise kolloidchemisch behindert sind. Auch das Fehlen der Permeabilitätshindernisse bei der zellfreien Glykolyse, auf welche E. Boyland (S. 2245) hinweist, legt eine solche Frage nahe.
R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

**Kunststoff-Taschenbuch.** Von Dr. F. Pabst. 5. Auflage, 321 Seiten. (Berlin 1940, Verlag Physik F. und L. Pabst.) Preis kart. RM 2.40.

Die rasch aufeinanderfolgenden Auflagen und die hohe Auflageziffer (14000) zeigen, daß diese kleine Broschüre einem Bedürfnis entspricht und der Verfasser das bringt, was die Technik von so einem Taschenbuch verlangt.

Daß wissenschaftliche Belange nicht angestrebt und auch nicht gebracht werden, ist selbstverständlich, für den Techniker gibt das Taschenbuch aber einen vortefflichen ersten Überblick. Aus dem ungemein reichen Inhalt sei folgendes erwähnt: Unter jeweiliger Angabe der Handelsnamen (Warenzeichen) wird die Herstellung, die Handelsformen, die Eigenschaften, insbesondere auch chemische Beständigkeit und die Anwendungsgebiete beschrieben der Kunststoffe mit spanabhebender Verformung, wie Vulkanfiber, Kunsthorn, Kunstharz, Hartholz, Spritzgußmassen und Vergußharz und der in der Technik angewandten Kunststoffe, ferner von Buna, Oppanol, Alkylpolysulfiden usw.

Sehr lobenswert ist die den Abschluß bildende Werttabelle und die Angabe über Typisierung und Normung.

Das kleine Taschenbuch wird für den in der Technik stehenden Ingenieur, Chemiker, Handwerker und Kaufmann ein gleich willkommener Berater sein.

J. Reitstötter (Berlin).

**Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel.** Von Dr. Hellmut Gnamm. Dritte Auflage von: Die Lösungsmittel der Fette, Öle, Wachse und Harze. (Monographien aus dem Gebiete der Fettchemie. Herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer, Bd. I.) 476 Seiten. (Stuttgart 1941, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis geb. RM 25.—.

Mit Recht weist der Verfasser in seinem Vorwort auf die große Bedeutung hin, die die Lösungs- und Weichhaltungsmittel gegenwärtig besitzen; ist doch die sich immer mehr erweiternde Technik der Lacke und der plastischen Stoffe mit den in dem vorliegenden Buch behandelten Stoffen auf das Engste verknüpft.

Nach einer kurzen Charakterisierung der allgemeinen Eigenschaften von Lösungsmitteln bringt der zweite Abschnitt eine erschöpfende Zusammenstellung der organischen Lösungsmittel, ihrer Herstellung, ihrer Kennzahlen und ihres spezifischen Lösungsvermögens. Als dritter und vierter Teil folgt die Beschreibung der an Zahl und Bedeutung ungemein vielseitig gewordenen Weichhaltungsmittel, die teils bekannte chemische Verbindungen, teils unter Phantasienamen im Handel befindliche Gemische sind. Sehr wichtig für die praktische Verwendung ist der 5. Abschnitt: Physiologische Eigenschaften der Lösungsmittel. Im 6. Abschnitt sind die allgemeinen und speziellen Untersuchungsmethoden der Lösungs- und Weichhaltungsmittel zusammengestellt; über diese ist so ausführlich berichtet, daß der Analytiker sofort danach zu arbeiten vermag. In den letzten Abschnitten sind die Bedeutung der Lösungsmittel für die Beschaffenheit der Lackanstriche, ferner die Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel im technischen Betrieb und die Extraktion von Fetten mit Hilfe von Lösungsmitteln kurz beschrieben.

Sehr wertvoll für den Praktiker sind die angefügten Tabellen. In diesen bringt der Verfasser die physikalischen Daten der Lösungsmittel, einschließlich Wasser, sodann — meist nach Angaben der I. G. Farbenindustrie und der Wasag —, die der im Handel befindlichen Zelluloseester und -äther, sowie eine Zusammenstellung der wichtigsten Kunstharze und Polymerisate.

Das gut ausgestattete Buch wird zweifellos eine weite Verbreitung finden. Über einige Unstimmigkeiten will ich mich mit dem Verfasser direkt in Verbindung setzen; sie sind für den Wert des Buches zu unbedeutend, um sie hier anzuführen.

B. Rassow (Leipzig).

**Die Filtration mit aktivierten Kieselguren.** Ein Berater für die Praxis. Von Dipl.-Ing. Juraj Erényi. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge Heft 46. Herausgegeben von Prof. R. Pummerer.) 120 Seiten mit 21 Abbildungen. (Stuttgart 1941, Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 9.40.

Das Heft bringt eine ausführliche Beschreibung der Wirkung und technischen Anwendung der im Handel befindlichen Sorten gereinigter und getrockneter Kieselgur (um eine „Aktivierung" der rohen Kieselgur handelt es sich bei deren Vorbereitung meines Erachtens nicht). Es gelingt mit ihrer Hilfe, auch die feinsten Trübungen von Zuckersäften, Ölen, Glyzerin u. dgl. zurückzuhalten und deren Filtriergeschwindigkeit zu verbessern. Die Einzelheiten des an sich bekannten Verfahrens sind anschaulich beschrieben, so daß die Praktiker der betreffenden Industrien danach zu arbeiten vermögen. Für deutsche Verhältnisse dürften allerdings die einheimischen Präparate von Kieselgur sehr viel wichtiger sein, als die von dem Verf. stark in den Vordergrund gerückten amerikanischen, da die Wirksamkeit der deutschen Präparate nach Versuchen von O. Spengler und St. Böttger der der amerikanischen mindestens ebenbürtig ist.

B. Rassow (Leipzig).

**Porentabelle** nach Dipl.-Dr.-Ing. H. Dallmann. (Fortschritte der Getreideforschung, Heftreihe.) 10 Abbildungen und 2 Seiten erläuternder Text. (Leipzig 1941, Verlag Moritz Schäfer.) Preis RM 1.—.

Bei der Qualitätsfestsetzung von Weizengebäcken muß die Porengröße des Gebäckes berücksichtigt werden. Der Verf. hat sich daher der dankenswerten Aufgabe unterzogen, aus zweifellos umfangreichem Photokopiematerial die besten Bilder in der vorliegenden Porentabelle zusammenzustellen. Die Wiedergabe der Bilder ist sehr naturgetreu und plastisch und wird es jedem ermöglichen, exakte Vergleiche zur Gebäckbeurteilung vorzunehmen. Beigegeben sind der Porentabelle Formeln- und Berechnungsangaben für die Backzahl nach Neumann, Brotzahl nach Kranz, Gesamtqualität nach Schnelle und Wertzahl nach Dallmann. E. Komm (Dresden).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.